

Über die Performance der heterogen katalysierten Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an modifizierten Mo/V/W- Mischoxidkatalysatoren

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Tim Jekewitz
aus
Offenbach am Main

Referent: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Korreferentin: Prof. Dr. B. Albert
Tag der Einreichung: 02. November 2012
Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2012

Darmstadt 2013

D17

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2008 bis November 2012 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

Teile der vorliegenden Arbeit sind bereits veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert worden:

Publikationen

T. Jekewitz, S. Endres, A. Drochner, N. Blickhan, H. Vogel, Der Einfluss von Wasser auf die Mischoxid-katalysierte Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, *Chem.-Ing.-Tech.* **2008**, 80, 9, 1271-1272.

T. Jekewitz, N. Blickhan, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, Mechanistische Einblicke in die Rolle von Wasser bei der Selektivoxidation von Acrolein an Mischoxiden, *Chem.-Ing.-Tech.* **2009**, 81, 8, 1042-1043.

N. Blickhan, T. Jekewitz, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, Isotopenaustauschstudie über die Selektivoxidation von Acrolein an Mo/V/W- Mischoxidkatalysatoren, *Chem.-Ing.-Tech.* **2010**, 82, 9, 1326.

A. Drochner, P. Kampe, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, Simulation der Kinetik aus Isotopentauschexperimenten an Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren für die Acroleinoxidation, *Chem.-Ing.-Tech.* **2011**, 83, 10, 1667-1680.

P. Jakes, N. Blickhan, T. Jekewitz, A. Drochner, H. Vogel, H. Fuess, R.A. Eichel, Interplay between Defect Structure and Catalytic Activity in the $\text{Mo}_{10-x}\text{V}_x\text{O}_y$ Mixed-Oxide System, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 12, 18, 3578-3583.

T. Jekewitz, N. Blickhan, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, The Influence of Water on the Selective Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid on Mo/V/W-mixed Oxides, *Cat. Comm.* **2012**, 20, 25-28.

Vorträge

N. Blickhan, T. Jekewitz, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, Mechanistical insights into the influence of water on the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on mixed oxide catalysts, EuropaCat IX, 30. August - 04. September 2009, Salamanca, Spanien.

T. Jekewitz, N. Blickhan, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, Mechanistische Einblicke in die Rolle von Wasser bei der Selektivoxidation von Acrolein an Mischoxiden, ProcessNet Jahrestagung, 09. - 10. September 2009, Mannheim.

T. Jekewitz, N. Blickhan, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, Der Einfluss von Wasser auf die heterogen katalysierte Partialoxidation von Acrolein, Vortrag im Rahmen des Doktorandenworkshops 2009, Darmstadt.

T. Jekewitz, N. Blickhan, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, Isotopenexperimente an Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren für die Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, 43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 10. - 12. März 2010, Weimar.

T. Jekewitz, N. Blickhan, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, Isotopenexperimente an Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren für die Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, Jahrestreffen Reaktionstechnik 2010, 10. - 12. Mai 2010, Würzburg.

N. Blickhan, T. Jekewitz, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, Isotopenaustauschstudie über die Selektivoxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren, ProcessNet Jahrestagung, 21. - 24. September 2010, Aachen.

T. Petzold, A. Drochner, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, Study of the water adsorption on Mo/V/W mixed oxide catalysts via *in-situ*-DRIFT-spectroscopy, 8th European Congress of Chemical Engineering, 25. - 29. September 2011, Berlin.

N. Blickhan, T. Jekewitz, T. Petzold, A. Drochner, H. Vogel, Investigations of the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on Mo/V/W mixed oxides via transient kinetic methods, 8th European Congress of Chemical Engineering, 25. - 29. September 2011, Berlin.

A. Drochner, N. Blickhan, T. Jekewitz, T. Petzold, H. Vogel, Isotopic studies on Mo/V/W mixed oxide catalysts during the selective oxidation of acrolein, EuropaCat X, 28. August - 02. September 2011, Glasgow, Großbritannien.

Poster

S. Endres, A. Drochner, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, Der Einfluss von Wasser auf die Mischoxid-katalysierte Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, 41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 27. - 29. Februar 2008, Weimar.

T. Jekewitz, S. Endres, A. Drochner, N. Blickhan, H. Vogel, Der Einfluss von Wasser auf die Mischoxid-katalysierte Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, ProcessNet Jahrestagung, 07. - 09. Oktober 2008, Karlsruhe.

T. Jekewitz, N. Blickhan, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, Der Einfluss von Wasser auf die heterogen katalysierte Partialoxidation von Acrolein, Poster im Rahmen des Doktorandenworkshops 2008, Darmstadt.

N. Blickhan, T. Jekewitz, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, Mechanistische Untersuchungen zum Einfluss des Wassers auf die Mischoxid-Katalysierte Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, 42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11. - 13. März 2009, Weimar.

N. Blickhan, T. Jekewitz, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, Influence of water on the selective oxidation from acrolein to acrylic acid on Mo/V/W mixed oxides, 6th World Congress on Oxidation Catalysis, 05. - 10. Juli 2009, Lille, Frankreich.

N. Blickhan, T. Jekewitz, A. Drochner, H. Vogel, Untersuchung der Selektivoxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxiden mittels transienter Versuchstechniken, 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker mit Jahrestreffen Reaktionstechnik, 16. - 18. März 2011, Weimar.

T. Petzold, A. Drochner, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, Studie zur Wasseradsorption an Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren via *in-situ*-DRITFT-Spektroskopie, 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker mit Jahrestreffen Reaktionstechnik, 16. - 18. März 2011, Weimar.



Danksagung

Meinen herzlichen Dank möchte ich aussprechen gegenüber:

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für die Möglichkeit, diese Arbeit durchführen zu können, seine fachliche Unterstützung und sein Vertrauen, das er seinen Doktoranden entgegen bringt.

Frau Prof. Dr. B. Albert für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Drochner für die freundliche Durchsicht dieser Arbeit. Seine zahlreichen Ratschläge und fruchtbaren Diskussionen waren unentbehrlich für das Entstehen dieser Arbeit.

Meiner Bürokollegin Nina Blickhan für ihre Freundschaft, die mich durch Studium, Diplom- und Doktorarbeit begleitet hat. Zusammen haben wir noch jedes Problem mit der MIKI gemeistert.

Meinen weiteren Bürokollegen Raphael Brand und Ali Hartwig für die abwechslungsreiche Zeit, die viel zu schnell vorüber ging.

Meinen Diplomandinnen Nadine Menning und Tina Petzold für ihre Unterstützung und die unzähligen kleinen Beiträgen zu dieser Arbeit.

Allen Kollegen des Arbeitskreises, die manches Mal für willkommene und nötige Ablenkung bei der Arbeit gesorgt haben und immer zu helfen bereit waren.

Allen Mitarbeitern der Werkstätten im Fachbereich, ohne deren Arbeit die experimentellen Aufbauten nicht zustande gekommen wären oder längst nicht mehr funktionieren würden.

Meinem Vater für das Korrekturlesen dieser Arbeit und das Setzen der fehlenden Kommata.

Eva möchte ich nicht alleine für das (mehrfache) Korrekturlesen und die wertvollen Anmerkungen danken, sondern vor allem für ihre Liebe und Zuneigung, die manche dunkle Stunde beim Schreiben aufgehellt hat.





Für meine Eltern

Auf deren Liebe und Unterstützung ich immer vertrauen konnte und kann.

Für Eva



**„IN DER WISSENSCHAFT BEGINNT ALLES NEUE DAMIT, DASS JEMAND BRUMMT:
HMMM... IST JA KOMISCH.“**

Isaac Asimov
(*02.01.1920 - †06.04.1992)



INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	MOTIVATION	4
3	STAND DES WISSENS	5
3.1	INDUSTRIELLE ACRYLSÄUREPRODUKTION	5
3.2	MISCHOXIDE	7
3.3	PARTIALOXIDATION VON ACROLEIN	10
3.3.1	<i>Mars-van Krevelen-Mechanismus</i>	10
3.3.2	<i>Mechanismen der Katalyse</i>	11
3.3.3	<i>Aktive Phase</i>	14
3.3.4	<i>Wolfram als Strukturpromotor</i>	15
3.3.5	<i>Einfluss von Wasser</i>	16
3.3.5.1	Physikalische Ursache	16
3.3.5.2	Konkurrierende Adsorption	16
3.3.5.3	Modifikation des Festkörpers	17
3.4	PRÄPARATION	19
3.4.1	<i>Sprühtrocknung</i>	19
3.4.2	<i>Hydrothermale Präparation</i>	20
4	STRATEGIE UND METHODIK	22
4.1	TPREAKTIONS-EXPERIMENTE	23
4.2	TPZYKLUS-EXPERIMENTE	23
4.3	SSITKA	24
5	EXPERIMENTELLE AUFBAUTEN	25
5.1	SPRÜHTROCKNUNG	25
5.2	HYDROTHERMALREAKTOR	27
5.3	KINETIKAPPARATUR	28
5.3.1	<i>Gasversorgung</i>	30
5.3.1.1	Gase	30
5.3.1.2	Sättigerstationen	30
5.3.1.3	H ₂ O-Generator	31
5.3.2	<i>QMS-Analytik</i>	32
5.3.2.1	Konzentrationsbestimmung	32
5.3.2.2	Kalibrierung	35
5.3.2.3	SSITKA	37
6	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND AUSWERTUNG	42
6.1	VERWENDETE MATERIALIEN	42
6.2	KATALYSATORPRÄPARATION	43
6.2.1	<i>Sprühtrocknung</i>	43
6.2.2	<i>Hydrothermale Präparation</i>	44
6.2.3	<i>Hydrothermale Nachbehandlung</i>	45
6.3	KATALYSATORCHARAKTERISIERUNG	46
6.3.1	<i>Rasterelektronenmikroskopie</i>	46
6.3.2	<i>ICP-OES</i>	46
6.3.3	<i>Stickstoffphysisorption</i>	46
6.3.4	<i>Röntgenbeugung</i>	47
6.4	TEMPERATURPROGRAMMIERTE EXPERIMENTE	47
6.4.1	<i>Temperaturprogrammierte Reaktionen</i>	47
6.4.2	<i>Temperaturprogrammierte Zyklen</i>	48
6.4.3	<i>Datenerhebung</i>	50
6.4.3.1	Umsatz, Selektivität und Ausbeute	50
6.4.3.2	Elementbilanzen	51

6.5	SSITKA	52
6.5.1	<i>Isotopologenverhältnis</i>	54
6.5.2	<i>Ausgebaute Sauerstoffmenge</i>	56
7	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	57
7.1	FESTKÖRPERCHARAKTERISIERUNG	57
7.1.1	<i>Rasterelektronenmikroskopie</i>	58
7.1.2	<i>Elementaranalyse</i>	61
7.1.2.1	EDX-Analyse	61
7.1.2.2	ICP-OES	62
7.1.3	<i>Stickstoffphysisorption</i>	62
7.1.4	<i>Röntgenbeugung</i>	65
7.1.5	<i>Diskussion der Ergebnisse der Festkörpercharakterisierung</i>	67
7.2	TPREAKTIONS-EXPERIMENTE	72
7.2.1	<i>TPReaktions-Experimente ohne Wasserzusatz</i>	76
7.2.1.1	Hydrothermal präparierter Katalysator	76
7.2.1.2	Sprühgetrockneter Katalysator	77
7.2.1.3	Sprühgetrockneter und hydrothermal nachbehandelter Katalysator	79
7.2.2	<i>TPReaktions-Experimente mit Wasserzusatz</i>	81
7.2.2.1	Hydrothermal präparierter Katalysator	81
7.2.2.2	Sprühgetrockneter Katalysator	82
7.2.2.3	Sprühgetrockneter und hydrothermal nachbehandelter Katalysator	84
7.2.3	<i>Diskussion der Ergebnisse der TPReaktions-Experimente</i>	86
7.2.3.1	Der Einfluss der Präparationsmethode	86
7.2.3.2	Der Einfluss von Wasser	89
7.2.3.3	Mechanistische Interpretation des Wassereffekts	92
7.3	TPZYKLUS-EXPERIMENTE	98
7.3.1	<i>TPZyklus-Experimente ohne Wasserzusatz</i>	98
7.3.1.1	Hydrothermal präparierter Katalysator	98
7.3.1.2	Sprühgetrockneter Katalysator	101
7.3.1.3	Hydrothermal nachbehandelter Katalysator	103
7.3.2	<i>TPZyklus-Experimente mit Wasserzusatz</i>	106
7.3.2.1	Hydrothermal präparierter Katalysator	106
7.3.2.2	Sprühgetrockneter Katalysator	108
7.3.2.3	Hydrothermal nachbehandelter Katalysator	110
7.3.3	<i>Diskussion der Ergebnisse der TPZyklus-Experimente</i>	112
7.4	KATALYSATORMASSENVARIAION	121
7.4.1	<i>Massenvariation</i>	123
7.4.1.1	Hydrothermal präparierter Katalysator	123
7.4.1.2	Sprühgetrockneter Katalysator	126
7.4.1.3	Hydrothermal nachbehandelter Katalysator	129
7.4.2	<i>Diskussion der Ergebnisse der Massenvariationen</i>	132
7.5	SSITKA	135
7.5.1	<i>Äquivalente Aktivität</i>	135
7.5.2	<i>Konzentrationsverläufe</i>	137
7.5.3	<i>Isotopologenverhältnis</i>	139
7.5.4	<i>Ausgebaute Sauerstoffmenge</i>	142
7.5.5	<i>Diskussion der Ergebnisse der SSITKA</i>	143
8	ZUSAMMENFASSUNG	150
9	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	153
10	LITERATURVERZEICHNIS	156
11	ANHANG	

1 Einleitung

Jede chemische Reaktion ist eine Umsetzung von Edukten zu Produkten, die durch eine Konzentrationsänderung der jeweiligen Spezies pro Zeit- und Raumeinheit charakterisiert werden kann. Schon früh wurde beobachtet, dass bestimmte Stoffe Reaktionen enorm beschleunigen können, ohne selbst verbraucht zu werden. Als Beispiel sei die Wirkung von fein verteiltem metallischem Platin auf Wasserstoff genannt, welches letzteren an Luft bereits bei Raumtemperatur zu entzünden vermag. Die Anwendung dieses Effektes ist in Form des Döbereiner'schen Feuerzeugs schon 1823 bekannt geworden. Stoffe mit derartiger Wirkung bezeichnet man gemeinhin als Katalysator (von gr. *katalysis*: Auflösung). Wilhelm Ostwald hat um 1900 bereits eine auch heute noch gültige Definition aufgestellt [Ost1902]:

„Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.“

Die grundlegende Wirkungsweise von Katalysatoren besteht in der Eröffnung alternativer Reaktionspfade mit geringerer Aktivierungsbarriere. Im optimalen Fall erhöht sich damit die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Reaktionstemperatur kann verringert werden. Wird bei mehreren parallel ablaufenden Reaktionen nur ein Reaktionspfad beschleunigt, kann so die Bildung von Nebenprodukten zurückgedrängt werden. Als Folge steigen sowohl Selektivität als auch Ausbeute an. Mit diesen grob umrissenen Eigenschaften verdeutlichen sich auch die Gründe für die wirtschaftliche Bedeutung von Katalysatoren: Eine Erhöhung der Selektivität verbessert die Ausbeute und hilft durch Vermeidung von Nebenprodukten den Einsatz an Edukt zu minimieren. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit macht in vielen Fällen erst eine technisch und wirtschaftlich sinnvolle Verwendung möglich. Die Ammoniak-Synthese aus Wasserstoff und Stickstoff nach dem Haber-Bosch-Verfahren und die nachfolgende Verbrennung des Ammoniaks im Ostwald-Prozess zu Salpetersäure, die zu Dünger weiter verarbeitet wird, mögen hier als prominentes Beispiel dienen [Ull2007].

Wie unverzichtbar die Anwendung der Katalyse auch in wirtschaftlicher Hinsicht ist verdeutlichen die folgenden Zahlen: Die *Deutsche Gesellschaft für Katalyse* nennt in ihrer „Roadmap der deutschen Katalysatorforschung“ einen Anteil von 85 % an allen chemischen Produkten, die mit Hilfe von Katalysatoren gewonnen werden [GeC2010]. Ein noch höherer Wert von 90 % wird von Schüth genannt [Sch2006]. Dabei beläuft sich der weltweite Chemiemarkt auf ein Gesamtvolumen von beinahe 1300 Milliarden Euro (2003) [BAS2004]. Alleine für Deutschland beziffert der Verband der chemischen Industrie den Gesamtumsatz

der chemisch-pharmazeutischen Industrie auf 171 Milliarden Euro (2010) [VCI2011]. Neben der hohen Wertschöpfung, welche ohne Katalysatoren nicht möglich wäre, stellen Katalysatoren für sich alleine genommen ebenfalls einen erheblichen Markt dar. Der Weltmarkt für Katalysatoren betrug 2003 rund 10 Milliarden Euro [BAS2004]. Neben diesen rein volkswirtschaftlichen Argumenten bietet die Anwendung katalytischer Verfahren auch mögliche Auswege aus der sich anbahnenden Energie- und Rohstoffkrise. Mit Verknappung der Erdölvorkommen wird man auch auf dem Chemiesektor zwangsläufig neue Rohstoffquellen erschließen bzw. die vorhandenen Quellen möglichst effizient ausnutzen müssen. Durch Entwicklung neuer Katalysatoren könnte beispielsweise das bisher nur thermisch verwertbare Propan direkt durch Oxidehydrierung zu Acrylsäure funktionalisiert werden.

In der großen Anzahl verschiedener heterogen katalysierter Reaktionen nehmen Selektiv- bzw. Partialoxidationen eine eminent wichtige Position ein, da diese die bei der Erdölaufarbeitung anfallenden Kohlenwasserstoffverbindungen in höherwertige Zwischenstufen umwandeln können. Die Oxidation von Kohlenwasserstoffen liefert bevorzugt die thermodynamisch stabilen Endprodukte Kohlendioxid und Wasser. Die Herausforderung liegt darin, Katalysatoren und Reaktionsbedingungen derart abzustimmen, dass die Reaktion nur bis zur gewünschten Zwischenstufe abläuft. Von dem bereits erwähnten Anteil von 85 % der chemischen Produkte, welche unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt werden, werden rund 25 % über heterogen katalysierte Partialoxidationen gewonnen [Gra2002]. Als Beispiele seien die Synthesen von Methanol, Ethylenoxid, Propylenoxid, Acrolein und Acrylsäure, Acrylnitril, MTBE, Maleinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid genannt [Gra2002, Arp2007, Ull2007]. Das verdeutlicht sowohl den enormen Stellenwert der heterogenen Katalyse im Allgemeinen, als auch der Partialoxidation im Speziellen. Ein detailliertes Verständnis der Reaktionsmechanismen ist somit von größtem Interesse und legt den Grundstein für das so genannte „*rational catalyst design*“. Dieses erlaubt, maßgeschneiderte Konzepte für Syntheseprobleme aus dem Wissen um die Wechselwirkung zwischen Edukt, aktivem Zentrum und Produkt quasi auf dem Papier zu entwerfen und durch ausgereifte Präparationsmethoden den optimalen Katalysator zu erschaffen. Für die Erforschung bedient man sich hier u.a. Methoden der *in-situ*-Charakterisierung. Dieser Begriff bezeichnet die Beobachtung des arbeitenden Katalysators mittels unterschiedlichster physikalisch-chemischer Methoden unter realen Prozessbedingungen (bezüglich Temperatur, Druck und Gasphasenzusammensetzung). Der Katalysator kann hierbei durch verschiedene spektroskopische Messtechniken, wie z. B. IR- und NMR-Spektroskopie oder über *Online*-Analyse der Reaktionsprodukte, charakterisiert werden. Oft kommen auch Kombinationen der

genannten Verfahren gemeinsam zur Anwendung. So lassen sich z. B. detaillierte Informationen über die Natur der katalytisch aktiven Zentren des Feststoffs unter Reaktionsbedingungen gewinnen und im Falle einiger spektroskopischer Methoden Zwischenstufen der katalysierten Reaktion an der Feststoffoberfläche detektieren. Dennoch sind solche Untersuchungen nicht immer anwendbar und nur in sehr wenigen Ausnahmefällen ist der tatsächliche mechanistische Ablauf bis in das kleinste Detail nachweisbar. Oft muss man sich damit begnügen, nur einige Aspekte des Gesamtablaufs verstanden oder globalkinetische Ansätze für Teilreaktionen aufgestellt zu haben. Viele grundlegende Mechanismen sind bei der Erforschung der heterogenen Katalyse schon entdeckt worden, dennoch bleiben eine Vielzahl von Fragen unbeantwortet.

2 Motivation

Mo/V/W-Mischoxide stellen eine wichtige Gruppe von Katalysatoren dar, die sich als hoch aktiv und hoch selektiv in der Gasphasenpartialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure erwiesen haben. Das allgemeine Reaktionsschema kann Abbildung 2-1 entnommen werden.

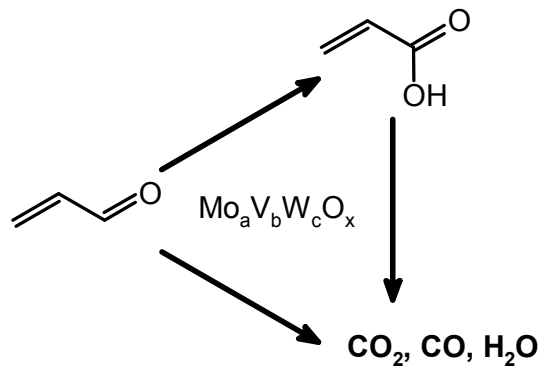


Abbildung 2-1: Die heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren als einfaches Reaktionsschema. Neben der erwünschten Partialoxidation tritt Totaloxidation zu CO , CO_2 und Wasser auf.

Auf Grund der hohen Aktivität und Selektivität werden Mo/V/W-Mischoxide nicht nur in der industriellen Synthese von Acrylsäure eingesetzt, sondern befinden sich schon länger im Fokus der wissenschaftlichen Forschung. Für die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure sind die genauen Abläufe der Katalyse nicht vollständig bekannt, jedoch sind bereits einzelne Aspekte und Theorien hierzu entwickelt worden. Eine enorm wichtige Beobachtung bei der Acroleinpartialoxidation ist die Beeinflussung durch Wasser. Wird dem Feed zusätzlich Wasser beigefügt, steigert sich die Aktivität des Katalysators deutlich. Bei gleicher Temperatur wird in Gegenwart von Wasser deutlich mehr Acrylsäure gebildet. Dabei scheint es so zu sein, dass die auf der Oberfläche in Gegenwart von Wasser gebildeten OH-Gruppen den Katalyseprozess positiv beeinflussen [End2009]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren präpariert, die zwar eine formal identische Stöchiometrie aufweisen, aber durch verschiedene Präparationsmethoden hergestellt werden. Neben der Charakterisierung der gewonnenen Festkörper ist eine zentrale Fragestellung hierbei, ob sich der positive Wassereffekt durch geeignete Präparationsmethoden in den Katalysator implementieren werden kann oder hier andere Mechanismen zum Tragen kommen. Die Untersuchung der präparierten Proben hinsichtlich ihrer kinetischen Eigenschaften erfolgt durch verschiedene temperaturprogrammierte Methoden und Isotopenaustausch-Experimente.

3 Stand des Wissens

Die vorliegende Arbeit hat die heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren zum Thema. Die gewählte Modellreaktion ist ein Teilschritt in der zweistufigen industriellen Produktion von Acrylsäure aus Propen und befindet sich daher schon seit geraumer Zeit im Fokus industrieller und akademischer Forschung. Das nachfolgende Kapitel vermittelt einen Überblick über wichtige Aspekte des bisher gewonnenen Wissens auf diesem Gebiet.

3.1 Industrielle Acrylsäureproduktion

Acrylsäure als einfachster Vertreter der ungesättigten Carbonsäuren ist ein bedeutendes Zwischenprodukt vor allem für die Kunststoffindustrie. Ein Teil der Acrylsäure wird direkt als Copolymer mit ihrem Natrium-Salz zu so genannten Superabsorbent verarbeitet. Derartige Stoffe vermögen große Flüssigkeitsmengen in ihr Polymergerüst einzubauen und finden daher u.a. Anwendung in Babywindeln. Ein weiteres großes Verbrauchsareal stellt die Gewinnung der Acrylsäureester dar. Das Polymer des Methylesters dient überwiegend der Faserproduktion für die Textilindustrie. Polymere aus Ethylestern hingegen werden für Farben, Lacke und Beschichtungen verarbeitet [Ull2007]. Die produzierten Mengen an Acrylsäure sind enorm: Allein die BASF SE verfügt über eine jährliche Produktionskapazität von 800.000 Tonnen [BAS2004]. Die weltweite Jahresproduktion wird in der Literatur auf $3,7 \cdot 10^6$ Tonnen beziffert [Arp2007]. Unter Berücksichtigung der Steigerungsraten lassen sich die aktuellen Produktionsmengen auf über $5 \cdot 10^6$ Tonnen schätzen. Acrylsäure ist somit eines der wichtigsten chemischen Zwischenprodukte.

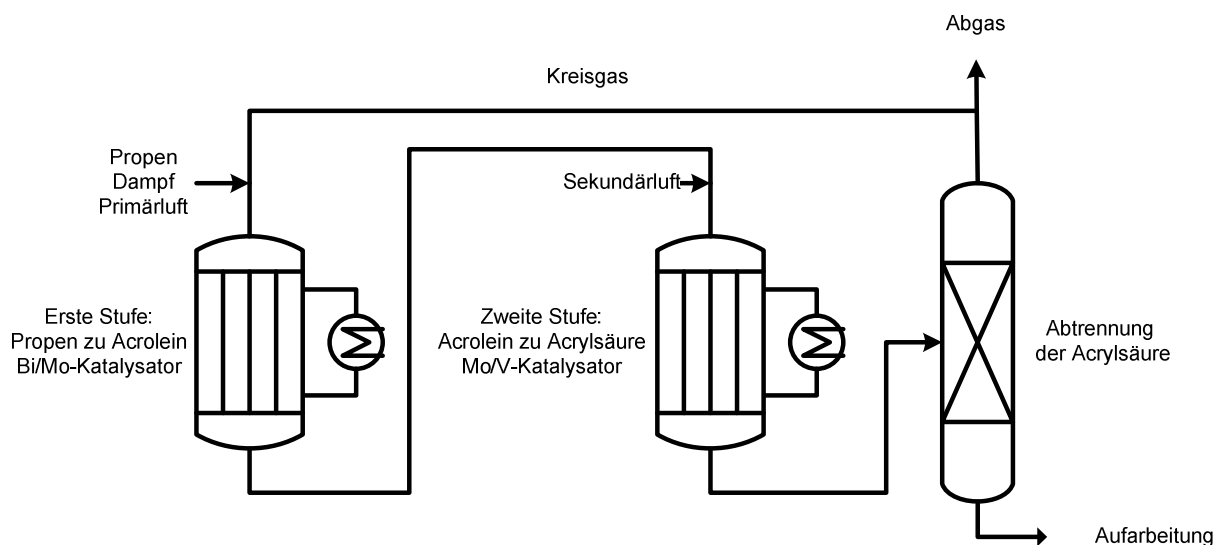


Abbildung 3-1: Vereinfachtes Schema einer typischen Anlage zur Gewinnung von Acrylsäure durch zweistufige Partialoxidation mit Luftsauerstoff ausgehend von Propen [nach Ull2007].

Als Produktionsmethode hat sich die in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts entwickelte zweistufige Direktoxidation von Propen weitestgehend durchgesetzt. Im ersten Schritt wird Propen mit Luftsauerstoff an Bi/Mo-Katalysatoren zu Acrolein oxidiert und ohne Aufreinigung in einem zweiten Schritt an Mo/V-Katalysatoren mit weiterem Luftsauerstoff zu Acrylsäure umgesetzt. Ein verallgemeinertes Anlagenschema für die Acrylsäure-Produktion kann Abbildung 3-1 entnommen werden. Als Reaktoren werden salzbadgekühlte Rohrbündelreaktoren mit ca. 25.000 Einzelrohren verwendet. Typische Betriebstemperaturen liegen im Bereich von 200-300 °C. Die industriell eingesetzten, hochgradig optimierten Katalysatorsysteme erreichen über die zwei Stufen nahezu Vollumsatz bei Acrylsäureselektivitäten von über 90 % [Ull2007]. Die ausgezeichnete Performance der Katalysatoren ist jedoch durch eine hohe Komplexität hinsichtlich Zusammensetzung und Struktur erkauft. Tabelle 3-1 stellt eine Auswahl an industriell verwendeten Katalysatoren der zweiten Stufe dar.

Tabelle 3-1: Stöchiometrien einiger patentierter Katalysatoren für die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure. Angegeben sind die Reaktionstemperatur, der Umsatz an Acrolein (U_{Acr}) und die Ausbeute (A_{Acs}) an Acrylsäure [Ull2007].

Stöchiometrie	Reaktionstemperatur °C	U_{Acr} %	A_{Acs} %
$Mo_{12}V_{1,9}AlCo_{2,2}$	300	100	97,5
$Mo_{12}V_3W_{1,2}(SiO_2)$	240	98	87
$Mo_{12}V_3W_{1,2}Mn_3$	255	99	93
$Mo_{12}V_2W_2Fe_3$	230	99	91
$Mo_{12}V_3W_{1,2}CuSb_6$	272	99	91
$Mo_{12}V_{4,6}Cu_{2,2}W_{2,4}Cr_{0,6}(Al_2O_3)$	220	100	98
$Mo_{12}V_2(Li_2SO_4)_2$	300	99,8	92,4
$Mo_{12}V_{4,8}Cu_{2,2}W_{2,4}Sr_{0,5}(Al_2O_3)$	255	100	97,5
$Mo_{12}V_{2,4}Cu_{0,24}(SiC)$	290	99,5	94,8
$Mo_{12}V_3W_{1,2}Ce_3$	288	100	96,1

Allen verwendeten Katalysatoren gemein sind die katalytischen Hauptbestandteile Molybdän und Vanadium. Hinzu kommen noch verschiedenste Dotierungselemente wie beispielsweise Wolfram, Kupfer, Mangan, Chrom, Kobalt, Antimon oder Lithium.

3.2 Mischoxide

Die industriell verwendeten Katalysatoren zeigen zwar exzellente Selektivitäten und Ausbeuten, diese sind jedoch durch ein hohes Maß an Komplexität erkaufte. Ihre Zusammensetzungen sind über empirische Studien entwickelt worden. Die Funktionsweise der einzelnen Bestandteile sowie der Reaktionsmechanismus sind in aller Regel unbekannt. Schon Oxidsysteme aus nur zwei Metallen können eine Vielzahl unterschiedlicher Festkörperphasen ausbilden. Welche der Phasen für die katalytische Aktivität verantwortlich ist, ist bei den komplexen industriellen Systemen kaum zu ergründen. Hauptkomponenten der Katalysatoren für die Acrylsäuresynthese sind Molybdän, Vanadium und Wolfram, auf deren Oxidstrukturen im Folgenden kurz eingegangen wird.

Vanadium kommt in mehreren Oxidationsstufen vor, von denen (+IV) und (+V) die beständigsten und wichtigsten sind. Ein an Luft beständiges Oxid mit einer Oxidationsstufe von (+V) ist das orangefarbene Divanadiumpentoxid V_2O_5 . Seine Struktur leitet sich ab von quadratisch pyramidalen VO_5 -Gruppen, in denen der VO-Abstand für axiale Sauerstoffatome 1,54 Å beträgt und 1,77 bis 2,02 Å für Sauerstoffatome der Basis. Über Ecken- und Kantenverknüpfung sind die VO_5 -Gruppen zu Schichten angeordnet (Abbildung 3-2).

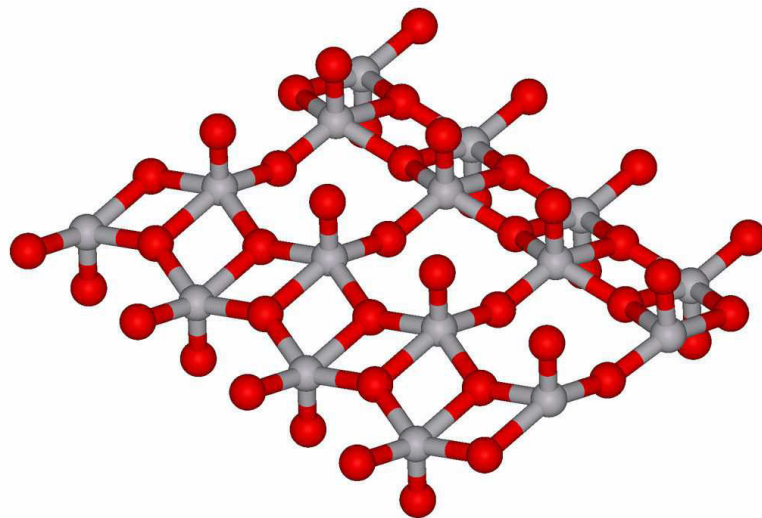


Abbildung 3-2: Schematische Abbildung der Schichtstruktur von Divanadiumpentoxid (V_2O_5). Vanadium ist grau dargestellt, Sauerstoff rot. Die Bindungen zwischen Sauerstoff und Vanadium zur nächsten Schicht sind nicht dargestellt [WIK2011].

Die einzelnen Schichten der V_2O_5 -Struktur sind über lange V-O-Bindungen (2,81 Å) miteinander verbunden (nicht dargestellt). Jedes Vanadiumatom ist hierbei in einer verzerrten, oktaedrischen Koordination von Sauerstoff umgeben. V_2O_5 gibt beim Erhitzen in einer reversiblen Reaktion unter Bildung schwarzer Oxide mit der allgemeinen

Zusammensetzung V_nO_{2n+1} leicht Sauerstoff ab. Dadurch eignet es sich als heterogener Katalysator und wird beispielsweise zusammen mit Kaliumpyrosulfat auf porösem SiO_2 als Kontaktmasse in der Schwefelsäureproduktion eingesetzt. Katalytisch aktiv bei der Oxidation von SO_2 zu SO_3 ist hier u.a. das Vanadiumoxid mit $n = 6$ bzw. V_6O_{13} . Die Struktur des V_nO_{2n+1} leitet sich aus V_2O_5 durch Scherung des Kristallgitters ab [Hol1995].

Molybdän und Wolfram, beides Vertreter der Chromgruppe, verhalten sich in weiten Teilen ähnlich. Die wichtigste und beständigste Oxidationsstufe beider Elemente ist (+VI). Die entsprechenden Oxide MoO_3 und WO_3 lassen sich durch Rösten von Mo- und W-Verbindungen herstellen. MoO_3 weist von den beiden Oxiden mit $795^\circ C$ den deutlich geringeren Schmelzpunkt auf und neigt bei höheren Temperaturen zu Sublimation. Diese ist einer der Faktoren, die im industriellen Prozess durch den stetigen Verlust an Molybdän zur Desaktivierung der Katalysatoren beiträgt.

MoO_3 tritt in zwei Modifikationen auf: Die weiße α -Modifikation bildet eine Schichtstruktur aus stark verzerrten MoO_6 -Oktaedern. Diese sind über gemeinsame *cis*-ständige Oktaederkanten zu Zick-Zack-Ketten verknüpft. Die Ketten wiederum sind über gemeinsame *trans*-ständige Ecken der MoO_6 -Oktaeder untereinander zu Schichten verknüpft. Die gelbe β -Modifikation des MoO_3 besitzt, genau wie das WO_3 (zitronengelb), eine dem ReO_3 analoge Struktur aus eckenverknüpften MO_6 -Oktaedern. MoO_3 und V_2O_5 bilden aufgrund ihrer recht ähnlichen Struktur in gewissen Bereichen feste Lösungen aus der Schmelze. Diese werden als α - bzw. β -Phase bezeichnet und treten zusammen mit den reinen Oxiden auf. Das zugehörige Phasendiagramm kann Abbildung 3-3 entnommen werden.

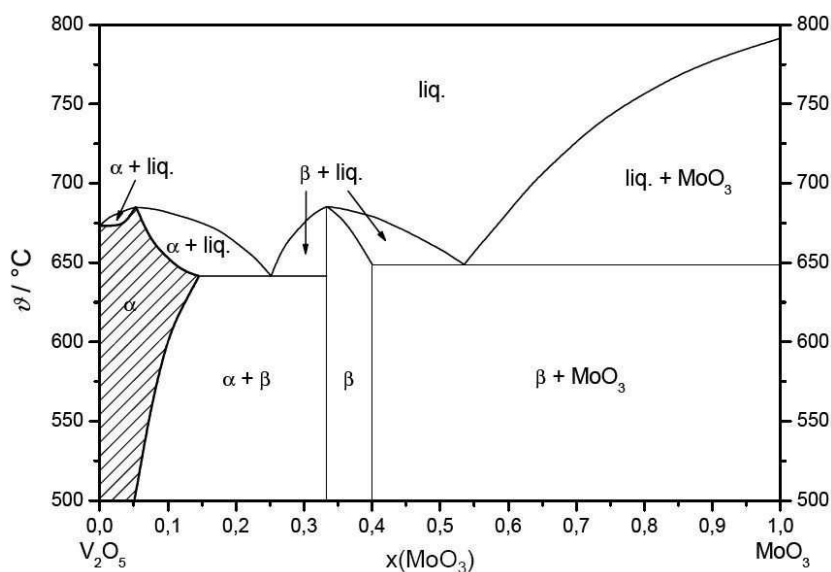


Abbildung 3-3: Phasendiagramm für Mischungen aus MoO_3 und V_2O_5 [Vol1972].

Daneben existieren für Molybdän und Wolfram weitere Suboxide mit der allgemeinen Summenformel M_nO_{3n-2} , die sich durch Scherung aus der ReO_3 -Struktur ableiten. Der Ladungsausgleich erfolgt durch den Ersatz von M^{+VI} gegen M^{+V} . Daneben treten auch andere M_nO_{3n-2} -Phasen auf, die zusätzlich zu MO_6 -Oktaedern auch MO_4 -Tetraeder (Mo_4O_{11}) oder pentagonale MO_7 -Bipyramiden (Mo_5O_{14} , $Mo_{17}O_{47}$, $W_{18}O_{49}$) aufweisen [Hol1995].

Mischoxide sind nicht-stöchiometrische Verbindungen, d.h. ihr Sauerstoffgehalt ist bei hohen Temperaturen vom Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Gasphase abhängig. Durch Ausbildung von Punktdefekten und Scherungen des Oxidgitters können diese Systeme sich den entsprechenden Bedingungen anpassen und Sauerstoff ein- bzw. auch ausbauen [Ved2002]. In der Literatur werden zum Teil eben solche komplexen Phasen als mögliche aktive Phasen für die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure diskutiert [Wer1997, Mes2000, Die2001, Ovs2002, Uch2002].

Erschwerend kommt bei der Identifizierung der katalytisch aktiven Phase der Partialoxidation hinzu, dass kristallographisch definierte Phasen und katalytische Aktivität im Allgemeinen konträre Forderungen sind. Vadrine *et al.* nennen beispielsweise Oberflächendefekte wie Knicke, Stufen oder Ecken als Positionen auf der Oberfläche, die aufgrund ihrer ungesättigten Koordination als bevorzugte Adsorptionsstellen fungieren und damit die Reaktion einleiten [Ved1996]. Die Arbeiten von Kunert *et al.* an Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren bestätigen diese Annahme. Der direkte Vergleich von Katalysatoren, die einmal über eine Kristallisationsroute und einmal mit einer Sprühtrocknungsmethode präpariert wurden, hat gezeigt, dass der kristalline Katalysator bei der Partialoxidation von Acrolein deutlich geringere Aktivitäten liefert [Kun2003]. Darüber hinaus konnte Endres *et al.* an diesen Katalysatorsystemen zeigen, dass ein Wolframzusatz die röntgenamorphen metastabilen katalytisch aktiven Phasen thermisch zu stabilisieren vermag. Kinetische Messungen an wolframfreien Katalysatoren konnten zeigen, dass bei diesen unter thermischem Stress die katalytischen Eigenschaften deutlich abnehmen. Dieser Aktivitätsverlust geht mit einer Zunahme der Kristallinität einher [End2007]. Die stabilisierende Wirkung von Wolfram auf metastabile, aktive Strukturen wird auch von Rödel *et al.* bestätigt [Röd2007]. Deren Studien über die Umsetzung von Propen konnten zeigen, dass nur in Gegenwart von Wolfram die postulierte aktive Phase Mo_5O_{14} unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen dauerhaft erhalten bleibt. Fehlt Wolfram, wird unter oxidativen Bedingungen unter Verlust der Aktivität irreversibel die orthorhombische MoO_3 -Typ-Phase ausgebildet.

3.3 Partialoxidation von Acrolein

Partialoxidationen stellen sich bei genauer Betrachtung als ausgesprochen komplex heraus. Neben der in der heterogenen Katalyse grundsätzlich vorhandenen Makrokinetik, die in sieben Schritte (Diffusion durch die Grenzschicht; Diffusion in der Pore zum aktiven Zentrum; Adsorption des Eduktes; Reaktion des Eduktes zum Produkt; Desorption des Produkts; Diffusion aus der Pore zur Grenzschicht; Diffusion durch die Grenzschicht) gegliedert wird, ist es vor allem der als „Reaktion“ bezeichnete Schritt, der sich einer exakten Beschreibung entzieht.

3.3.1 Mars-van Krevelen-Mechanismus

Allgemein herrscht Konsens darüber, dass heterogen katalysierte Oxidationsreaktionen an Übergangsmetalloxiden grundsätzlich nach einem Mars-van Krevelen-Mechanismus ablaufen [Vol1996, Ada2004, Mes2006, Sch2006, Bot2009].

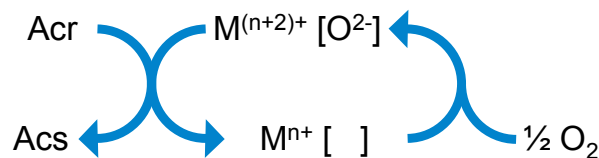


Abbildung 3-4: Die Partialoxidation von Acrolein (Acr) zu Acrylsäure (Acs) nach dem Mars-van Krevelen-Mechanismus.

Der Mars-van Krevelen-Mechanismus am Beispiel der Partialoxidation von Acrolein kann Abbildung 3-4 entnommen werden. Bei diesem wird das Substrat nach erfolgter Adsorption durch Gittersauerstoff oxidiert. Das Metalloxid weist in Folge dessen eine Sauerstoffleerstelle auf, welche nach Desorption des Produktes in einer nachfolgenden Reaktion durch Gasphasensauerstoff wieder reoxidiert wird. Reduktion und Reoxidation sind am Katalysator zeitlich und örtlich getrennt [Mar1954]. Notwendig für die katalytische Aktivität sind ein leichter Wechsel der Oxidationsstufe des Metalls und eine passende M-O-Bindungsstärke. Das Wechselspiel aus Produktausbeute und der M-O-Bindungsstärke ist schematisch in Abbildung 3-5 als so genannte „Vulkankurve“ dargestellt. Bei kleiner M-O-Bindungsstärke ist die Aktivität des Katalysators zwar hoch, jedoch wird vermehrt das Totaloxidationsprodukt gebildet. Im entgegen gesetzten Fall, wird zwar die Partialoxidation gegenüber der Totaloxidation bevorzugt, die Aktivität ist aber gering. Das Optimum an Produktausbeute liegt zwischen diesen beiden Extremen und wird durch die „Spitze des Vulkans“ repräsentiert.

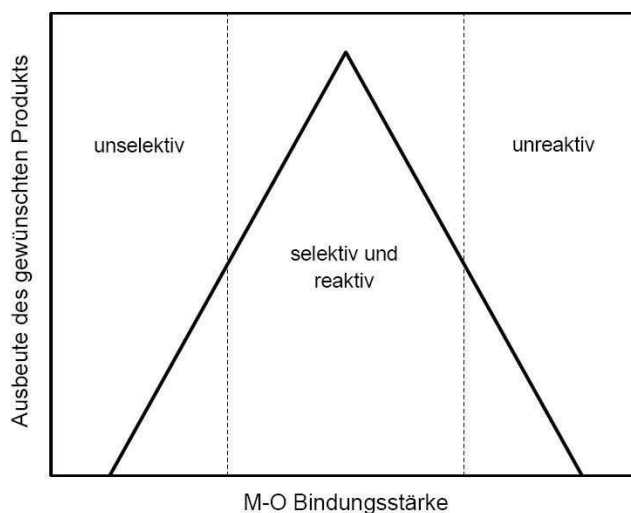


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung der katalytischen Performance als Funktion der Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke (Vulkan-Kurve). Die M-O-Bindungsstärke ist als Abszisse, die Ausbeute an gewünschtem Produkt als Ordinate aufgetragen [Gra2002].

Einhergehend mit dem Ein- und Ausbau von Gittersauerstoff ist eine angepasste Wirtsstruktur unumgänglich, die die hohe Sauerstoffdynamik ohne Verlust der Katalysatorstruktur dauerhaft gewährleisten kann. Der Wirtsstruktur kommt die Aufgabe zu, sowohl das katalytisch wirksame Metall zu beherbergen, als auch Sauerstoffleerstellen bzw. Anionenleerstellen ohne Kollaps der Gitterstruktur zuzulassen. Ebenso muss Elektronen-, Leerstellen- und Sauerstofftransport möglich sein. Beispiele für Festkörper sind, neben den verwendeten Mischoxiden, z.B. Scheelite, Fluorite, Rutil oder Perovskite [Gra2002, Mud2010].

3.3.2 Mechanismen der Katalyse

Für die Partialoxidation sind die auftretenden Sauerstoffspezies von Interesse. Neben Gittersauerstoff treten Oberflächen-Sauerstoffspezies auf, die sich hinsichtlich ihrer Elektrophilie unterscheiden und weitere Reaktionswege eröffnen. Diese Spezies sind z.B. O_{Ads} , O^\cdot , O_2^\cdot und O_3^\cdot . Allgemein wird angenommen, dass elektrophiler Sauerstoff für die Totaloxidation zu CO und CO_2 verantwortlich ist. Oben genannter Gittersauerstoff O^{2-} hingegen ist nukleophil und favorisiert die Selektivoxidation zu Acrylsäure [Ved2002].

Die detailliertere Betrachtung der selektiven Reaktion gliedert diese in eine Abfolge von Reaktionsschritten an einer „active site“, also einem Ensemble oder Cluster von Atomen. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit wird hierbei vom langsamsten Schritt bestimmt [Ved2002].

Die Hauptreaktionsschritte sind:

- Aktivierung der C-H Bindung und Abstraktion
- Regeneration des für die Abstraktion des H verantwortlichen Zentrums
- Insertion von O in das Edukt
- Desorption des Moleküls
- Reoxidation des Katalysators.

Schon früh wurde versucht, das eigentliche Aktivzentrum und die sich bildenden Oberflächenspezies zu identifizieren und in Mechanismusvorschlägen umzusetzen. Grabowski *et al.* haben an Co/Mo-Oxiden auf einem MgO-Träger Acrolein adsorbiert und die sich bildenden Oberflächenspezies spektroskopisch verfolgt. Sie konnten zwei verschiedene Acroleinspezies identifizieren. Bei der einen erfolgte die Bindung an den Katalysator über einen π -Komplex. Die zweite Acroleinspezies ist hingegen über die Carbonylgruppe gebunden. Durch nukleophilen Angriff von Gittersauerstoff werden beide Adsorbate zu Vorstufen von Acrylsäure oxidiert. Die sich aus ersterer bildende Acrylsäure-Vorstufe ist nur an einem Sauerstoff an die Oberfläche gebunden und kann leicht nach erfolgter Protonierung von der Oberfläche desorbieren. Aus carbonylisch gebundenem Acrolein entsteht hingegen durch Oxidation ein Acrylatanion, welches mit beiden Sauerstoffatomen an die Katalysatoroberfläche fixiert ist. Die starke Wechselwirkung verhindert eine Desorption und führt zur Totaloxidation [Gra1979].

Ein von Andrushkevich *et al.* ebenfalls auf Basis von IR-spektroskopischen Untersuchungen gestützter Mechanismusvorschlag kann Abbildung 3-6 entnommen werden.

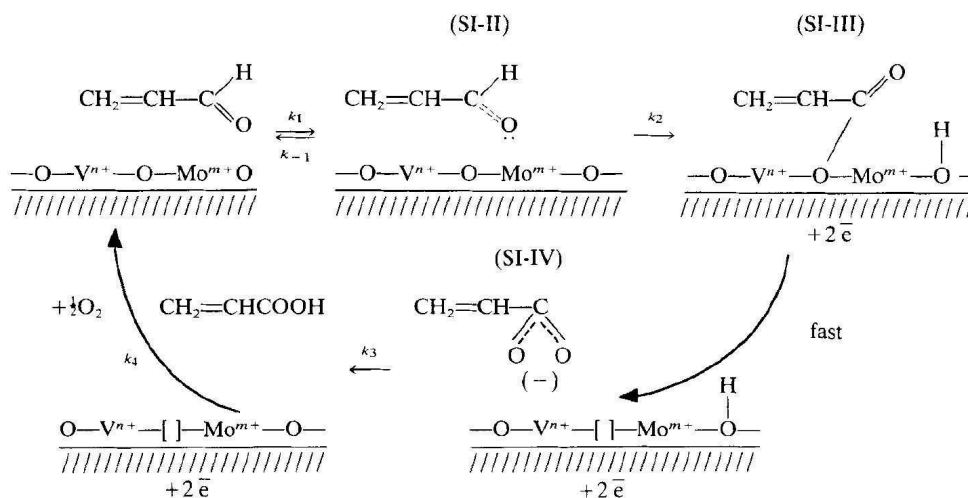


Abbildung 3-6: Mechanismusvorschlag von Andrushkevich *et al.* für die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure [And1993].

Nach erfolgter Adsorption von Acrolein an ein hochgeladenes Molybdänkation (SI-II) kommt es zur Deprotonierung und Angriff eines nukleophilen Sauerstoffs unter Bildung von Intermediat SI-III. Die Umwandlung in ein symmetrisches Acrylat (SI-IV) erfolgt schnell. Die Desorption der gebildeten Acrylsäure ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Mechanismus und wird vor allem durch die Säure-Base-Eigenschaften des korrespondierenden Adsorptionszentrums bestimmt [And1993].

An den in dieser Arbeit verwendeten sprühgetrockneten Mischoxidkatalysatoren konnten Isotopenaustauschversuche und umfangreiche Modellierungen von Kampe *et al.* zeigen, dass bei der Partialoxidation noch weitere Abläufe zu berücksichtigen sind. Dies sind zum einen der Austausch von Carbonylsauerstoff mit der Katalysatoroberfläche und zum anderen die Sauerstoffdynamik im Festkörperbulk selbst. Der entwickelte Mechanismusvorschlag kann Abbildung 3-7 entnommen werden.

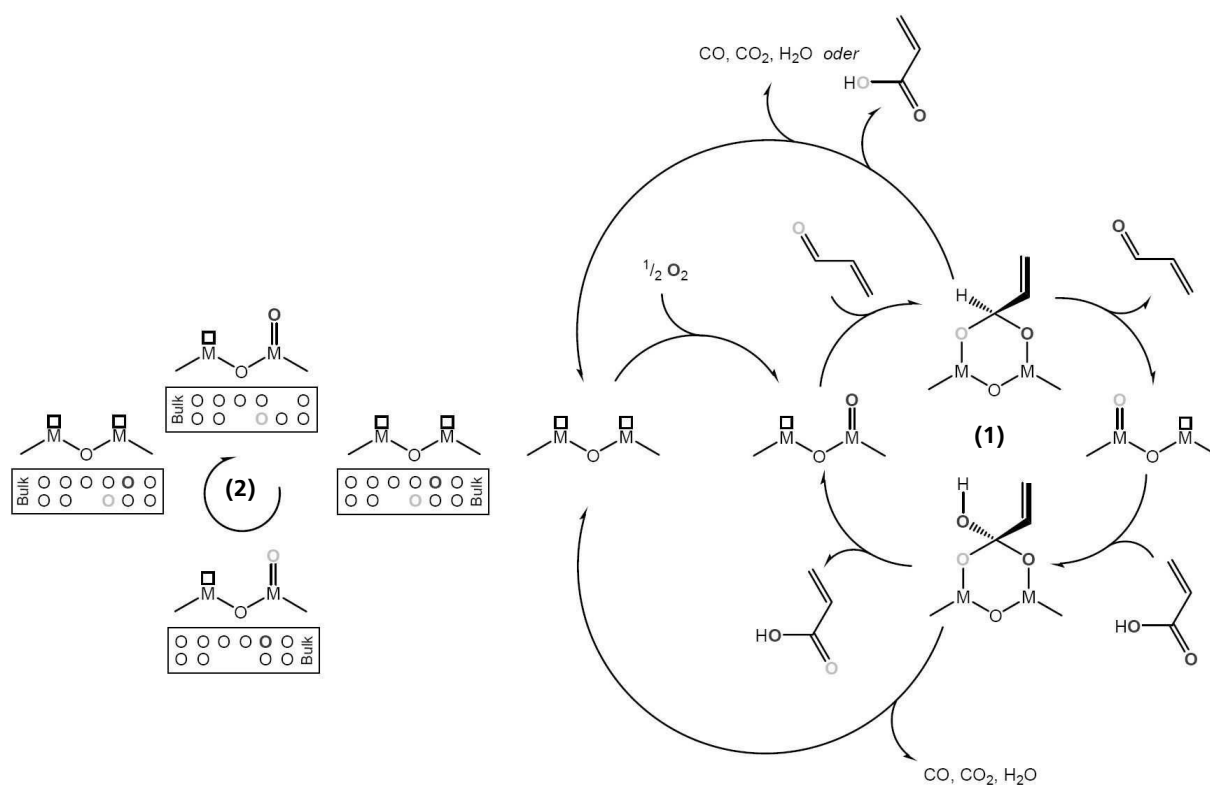


Abbildung 3-7: Mechanismusvorschlag nach Kampe unter Berücksichtigung der Sauerstoffdiffusion im Festkörperbulk und dem Sauerstoffaustausch zwischen Katalysator- und Carbonylsauerstoff [Kam2007b].

Das aktive Zentrum ist eine Metall-Sauerstoffspezies mit benachbarter Sauerstoffleerstelle (1). An diese kann Acrolein unter Ausbildung eines symmetrischen Intermediats adsorbieren. Die Reaktion ist reversibel, so dass ein Austausch von Oberflächensauerstoff mit dem Carbonylsauerstoff ermöglicht wird. Am selben Zentrum kann alternativ auch Acrylsäure

adsorbieren und einen 6-gliedrigen Übergangszustand bilden. Sowohl adsorbiertes Acrolein als auch Acrylsäure können oxidiert werden. Acrolein kann zu Acrylsäure oxidiert werden, teilweise erfolgt aber auch die Totaloxidation. Acrylsäure kann ebenfalls total oxidiert werden. Der in Folge dessen reduzierte Katalysator kann durch Einbau von Gasphasensauerstoff wieder in den Ausgangszustand versetzt werden. Weiterhin erlauben Diffusionsmechanismen auch das Auffüllen von oberflächlichen Sauerstoffleerstellen (2) aus dem Bulk [Kam2007].

3.3.3 Aktive Phase

Über die genaue Natur der eigentlichen aktiven Phase des Katalysators macht der oben genannte Mechanismusvorschlag keine definitive Aussage. Im Folgenden wird ein Überblick der bisherigen Modelle gegeben. Als für die Katalyse von Bedeutung konnten vor allem metastabile Modifikationen identifiziert werden. Die zu den Oxiden Mo_4O_{11} und Mo_5O_{14} isotypen Mo/V-Mischoxidphasen $\text{Mo}_3\text{VO}_{11}$ und $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$ werden in der Literatur, insbesondere für die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, als katalytisch aktiv und selektiv angesehen. So verknüpft Andrushkevich *et al.* die katalytische Performance von Mo/V-Mischoxiden mit der Phase $\text{Mo}_3\text{VO}_{11}$ [And1993].

Katalytische Messungen konnten zeigen, dass diese Phase neben einem hohen Anteil an Vanadium(+IV) eine besonders hohe Selektivität zu Acrylsäure aufweist. Die Arbeitsgruppe um R. Schlögl, welche $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$ als aktive Phase vorschlägt, geht nicht von einem geordneten Kristallgitter aus. Stattdessen liegt ein von Defekten geprägter, teilweise reduzierter, nanokristalliner Zustand vor – welcher eingebettet in eine amorphe Matrix sein soll [Wer1997, Mes2000, Res2002]. Die Sauerstoffdiffusion durch den Festkörper und die damit verknüpfte Redoxaktivität soll durch einen Wechsel zwischen Ecken- und Kantenverknüpfung der MO_6 -Oktaeder erfolgen, wobei die Aktivierungsenergie für diesen Prozess durch die lose Struktur besonders gering und wesentlich günstiger als für eine weitläufige Scherung ist. Molybdän und die Phase des Typs Mo_5O_{14} werden somit für die Aktivität dieser Mischoxide verantwortlich gemacht, deren Performance durch die Anwesenheit von Vanadium gesteigert wird. Der positive Einfluss des Vanadiums wird, neben möglichen synergetischen Effekten, vor allem auf die Stabilisierung der metastabilen Mo_5O_{14} -Phase zurückgeführt, die sich sonst unter Reaktionsbedingungen in die thermodynamisch stabilen Phasen MoO_2 und MoO_3 zersetzen würde [Yam1975, Mes2000, Die2001].

Vanadium(+V) auf Molybdän(+VI)-Plätzen erzeugt durch den erforderlichen Ladungsausgleich ebenso Gittersauerstoff-Defekte. Ressler *et al.* schließen eine tragende Rolle

kristallographisch definierter, nicht stöchiometrischer Oxide am Katalysezyklus aus [Res2000]. Im Kontext der Anwendung partiell reduzierter Molybdänoxide in der heterogenen Katalyse haben sie Reduktionsexperimente mit Wasserstoff durchgeführt. Das Oxid Mo_4O_{11} wird nach ihren Studien nicht als Zwischenprodukt einer zweistufigen Reduktion von MoO_3 zu MoO_2 gebildet, sondern erst in einer dazu parallel verlaufenden Reduktion oberhalb von 425 °C und damit jenseits des katalytisch interessanten Temperaturbereichs. Andere nicht stöchiometrische Oxide konnten überhaupt nicht nachgewiesen werden. Demnach würden vor allem Sauerstoffleerstellen und Defektstrukturen die Aktivität fördern. Diese Defekte lockern die ansonsten starre Bindung der Metall-Sauerstoff-Polyeder in einem einheitlichen Kristall und senken so die Aktivierungsenergie für den Sauerstofftransport durch die Bulkphase [Mes1994, Wer1997, Res2000].

3.3.4 Wolfram als Strukturpromotor

Sowohl die von Schlögl *et al.* als auch die von Andrushkevich *et al.* vorgeschlagene Struktur erlauben die Einlagerung von Wolfram. Bei verschiedenen Untersuchungen an ternären Mo/V/W-Mischoxiden wurde, neben MoO_3 , hauptsächlich die Bildung der Phase $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$ beobachtet. Die Änderung der Gitterkonstanten gegenüber reinem Mo_5O_{14} spricht dabei für den Einbau von Wolfram und Vanadium. Beide Metalle stabilisieren als Strukturpromotoren die Phase vom Typ Mo_5O_{14} [Mes2000, Die2001, Ovs2002].

XAS-Messungen von Schimanke *et al.* konnten zeigen, dass Wolfram nicht an den Redoxprozessen teilnimmt [Sch2005]. Die ausschließlich eckenverknüpften Wolfram-Sauerstoffoktaeder verhindern eine Agglomeration zu kantenverknüpften Metall-Sauerstoffoktaedern über größere Bereiche und führen im katalytisch relevanten Temperaturbereich zu einer gegenüber Sinterungsprozessen stabilen Matrix. Außerdem wird eine hohe Beweglichkeit der Metall-Sauerstoffoktaeder in kleinen Domänen erreicht- eine Voraussetzung für hohe Redoxaktivität [Wer1997]. Die hohe Selektivität der Phase $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$ zur Partialoxidation im Vergleich zu MoO_3 , das den Autoren zufolge bevorzugt die Totaloxidation katalysiert, wird auf die mittlere M-O-Bindungsstärke bei $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$ zurückgeführt, die basisch genug für eine C-H-Aktivierung ist und gleichzeitig eine selektive Sauerstoffinsertion in das Substrat ermöglicht [Mes2000]. In TEM-Untersuchungen zeigt sich eine weitere Phase $(\text{MoVW})_2\text{O}_5$, die sich in der katalytischen Acroleinoxidation unter reduktiven Bedingungen ausbildet und sich deutlich vom V_2O_5 -Typ unterscheidet [Uch2002]. Ein Vergleich mit der Phase $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$ in Bezug auf die katalytische Wirkung und eine Studie über den Einfluss von Wolfram auf die Bildung dieser Phase stehen allerdings noch

aus. Neben dem Mo/V-Verhältnis und der Dotierung mit Wolfram oder anderen Promotoren nimmt auch die Präparation selbst Einfluss auf die Morphologie und die katalytischen Eigenschaften der Mischoxidkatalysatoren [Eda1991, Kun2003]. Während die Schmelzpräparation im Regelfall zu den thermodynamisch stabilen, meist katalytisch inaktiven Kristallstrukturen führt, entstehen auf den alternativen nasschemischen Routen die gewünschten amorphen und nanokristallinen Systeme.

3.3.5 Einfluss von Wasser

Bei der Acroleinpartialoxidation, aber teilweise auch bei anderen Partialoxidationen, bewirkt eine Wasserzugabe eine Erhöhung von Aktivität und Selektivität. Diskutiert werden für diesen Effekt verschiedene Gründe: Teilweise werden physikalische Effekte oder Desorptionsphänomene als Ursache angeführt, andere Quellen nennen hingegen Veränderungen des Katalysators selber als Grund. Die verschiedenen Argumentationen sollen im Folgenden kurz umrissen werden.

3.3.5.1 Physikalische Ursache

Die Anwesenheit von Wasserdampf stellt aufgrund der hohen spezifischen Wärmekapazität einen thermischen Ballast dar. Damit wird die partielle Überhitzung des Katalysators vermieden und als Folge die Selektivität erhöht, da hohe Temperaturen die Totaloxidation begünstigen. Zugleich wird die Bildung von Koksablagerungen vermindert und damit ein Aktivitätsverlust verhindert [Arp2007, Yu1991]. Eine Vielzahl von experimentellen Hinweisen legt aber nahe, dass Wasser die mechanistischen Abläufe beeinflusst.

3.3.5.2 Konkurrierende Adsorption

Ein weiterer Ansatz postuliert, dass Wasser und die gebildete Acrylsäure um Adsorptionsplätze auf der Katalysatoroberfläche konkurrieren, wobei es zu einer Verdrängung der gebildeten Acrylsäure kommt. Durch die verringerte Relaxationszeit auf der Katalysatoroberfläche wird die Totaloxidation der Acrylsäure zu CO und CO₂ vermindert. Spektroskopische Untersuchungen von Tichy *et al.* an V/Mo-Mischoxidkatalysatoren für die Isomerisierungsreaktion von 1-Buten haben gezeigt, dass Wasser unter dissoziativer Adsorption weitere Brønsted-Zentren auf der Katalysatoroberfläche bildet. An diesen läuft die beobachtete Isomerisierungsreaktion ab. Für die Acroleinoxidation wird postuliert, dass ähnliche Mechanismen wirken. Damit soll es durch die verstärkte Desorption der gebildeten

Acrylsäure zur Steigerung der Selektivität bezüglich Acrylsäure kommen. Des Weiteren kommen Tichy *et al.* basierend auf zeitabhängigen Messungen des V^{4+} -Gehaltes als Folge der Oxidation in einer Sauerstoffatmosphäre von 7 % in Gegenwart bzw. Abwesenheit von Wasser zu dem Schluss, dass Wasser die Reoxidation des Katalysators verlangsamt [Tic1997].

Saleh-Alhamed *et al.* haben den Einfluss von Wasser bei der Partialoxidation von Propen an Sb/Sn/V-Oxiden untersucht. Sie beobachten eine begünstigende Wirkung auf die Acrylsäureausbeute, für die sie mehrere Erklärungen haben: Nach ihrer Meinung blockiert Wasser die aktivsten Zentren am Katalysator und vermindert hierdurch die CO_2 -Bildung. Darüber hinaus wird die Bildung von fest gebundenen Oxygenaten verhindert und die Katalysatoroberfläche in einem günstig hohen Oxidationsgrad gehalten. Bei ebenfalls durchgeführten Isotopenexperimenten mit markiertem Sauerstoff erhalten sie Ergebnisse, die eine starke Interaktion zwischen Wasser und der Katalysatoroberfläche nahe legen, da sie einen langsamen Austausch zwischen Oberflächensauerstoff und Wasser beobachten [Sal1996].

3.3.5.3 Modifikation des Festkörpers

Eine andere Hypothese geht davon aus, dass die Katalysatoroberfläche durch Wasserzugabe modifiziert wird, sei es durch Bildung von Oberflächen-Hydroxylgruppen oder auch durch Rekristallisation des Bulks. Levy *et al.* haben Systeme auf Basis von Mo/V/W/Mn-Mischoxiden hinsichtlich ihres thermisch induzierten Desaktivierungsverhaltens untersucht. Es wurde hierbei der Umsatz an Acrolein bei isothermer Fahrweise und konstantem Feed als Funktion der Zeit als Indikator für die Aktivität des Katalysators verwendet. Levy *et al.* postulieren für die Partialoxidation von Acrolein Sauerstoffleerstellen als Aktivzentren des Katalysators. Eine Zugabe von Wasser soll zur Ausbildung von Hydroxylgruppen führen und so die Desaktivierung des Katalysators durch Auffüllen der Leerstellen beschleunigen [Lev1982]. XRD-Untersuchungen an dem oben erwähnten Katalysatorsystem bestätigen die Aussage, dass ein Zusatz von Wasser die Rekristallisation beschleunigt. Als verantwortlich für diesen Effekt wird eine Beschleunigung im Auffüllen der Sauerstoffleerstellen durch die in Gegenwart von Wasser ausgebildeten Oberflächen-Hydroxylgruppen angesehen. Der infolge dessen beschleunigte Transport von Gittersauerstoff soll für die erhöhte Aktivität verantwortlich sein [DeG1982].

Lin *et al.* beschäftigen sich mit der katalytischen Selektivoxidation von Propan zu Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff. Im Falle der V/P/O-Katalysatoren für die Umsetzung von Propan nimmt Wasser eine zentrale Rolle ein. Als wahrscheinliche Ursache des positiven Effektes auf

die Selektivität zu Acrylsäure nehmen Lin *et al.* an, dass durch Wasser die Zahl an Hydroxylgruppen zunimmt und so die Reaktion von adsorbierten Acrylatspezies mit diesen zu adsorbierter Acrylsäure erleichtert wird. Zusätzlich könnte die Unterstützung der Desorption von Acrylsäure eine Rolle spielen. Durch die geringere Relaxationszeit auf der Oberfläche wird die Wahrscheinlichkeit einer Folge-Totaloxidation reduziert [Lin2001].

Landi *et al.* haben den Effekt von Wasser für die Umsetzung von Propan an V/P/O-Katalysatoren untersucht. Ihren Arbeiten zufolge ist Wasser essentiell für die Bildung von Acrylsäure und beeinflusst die Oberflächenacidität des Katalysators. Sie beobachten ein Maximum der Acrylsäureausbeute bei 15 Vol.-% Wasser und interpretieren dies dahingehend, dass die Katalysatoren unter diesen Bedingungen das Optimum an Kristallinität und Oberflächenacidität aufweisen. Der ideale Katalysator muss somit bifunktionell sein und sowohl Redox- als auch Säurefunktionen aufweisen [Lan2004].

Ob sich Oxide eher sauer oder basisch verhalten kann aus einer Betrachtung der Elektronegativität (EN) hergeleitet werden. Diese wird durch den Oxidationszustand des Metalls beeinflusst. Mit Zunahme der Oxidationszahl nimmt auch die EN des Metallions zu. Mo(+VI) und V(+V) kann man als kovalente Oxide betrachten. Als solche haben sie saure Eigenschaften. Mit Abnahme der Oxidationszahl des gleichen Elements nimmt die Elektronegativität relativ zu Sauerstoff ab und erhält vermehrt ionischen Charakter. Die Protonierung des Sauerstoffs ist dadurch begünstigt, da die negative Partialladung am Sauerstoff die positive Ladung kompensiert. Es kann hier von basischen Sauerstoffgruppen gesprochen werden. Durch die Säure-Base-Eigenschaften werden die Aktivierung der Eduktmoleküle, die Geschwindigkeit der Umwandlung sowie Ad- und Desorption von Reaktanten und Produkten beeinflusst [Ved2002].

Hermann *et al.* haben den Einfluss von Wasser auf verschiedene Sauerstoff-Metallbindungen an V_2O_5 -Oberflächen mittels mathematischer Modellierung untersucht. Sie haben hierzu (010)-Oberflächen mittels DFT-Rechnungen simuliert und untersucht, welchen Einfluss die Bildung verschiedener Hydroxyl- oder H_2O -Spezies auf die Sauerstoff-Metall-Bindungen der direkten Nachbarschaft hat. Sie kommen dabei zu dem Ergebnis, dass Hydroxylgruppen bzw. H_2O -Spezies die Bindungsstärke der O-V-Bindung schwächen. In weiterer Konsequenz folgt daraus für die Umsetzung von Kohlenwasserstoff-Verbindungen, dass die Gegenwart von Protonen den Ausbau von Gittersauerstoff begünstigt und so die Ausbeute an oxygenierten Spezies erhöht [Her2000]. Um wieder zum einfachen Bild der Vulkankurve aus Abbildung 3-5 zurückzukehren: Durch Gegenwart von Wasser bzw. Protonen auf der Oberfläche wird die Bindungsstärke der Metall-Sauerstoff-Bindung verringert. Übertragen auf die Partialoxidation von Acrolein wäre hier eine Zunahme der Aktivität zu erwarten. Neben einer direkten Zugabe

von Wasser in den Feed wäre es ebenso denkbar die Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke durch geschickte Behandlung des Katalysators in einen für die Partialoxidation günstigeren Bereich zu verschieben und so die Aktivität zu optimieren.

3.4 Präparation

Wie vorangehend erläutert, werden die katalytischen Eigenschaften eines Katalysators in der Hauptsache durch die Zusammensetzung des eigentlichen Aktivmaterials bedingt. Diese wird durch die bei der Präparation eingestellten Elementverhältnisse bestimmt. Die Struktur des resultierenden Katalysators wird darüber hinaus, abgesehen von der Stöchiometrie, in erheblichem Maße durch die Präparationsmethode bestimmt. Im Folgenden soll auf die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendeten Methoden der Sprühtrocknung und der Hydrothermalsynthese eingegangen werden.

3.4.1 Sprühtrocknung

Die Methode der Sprühtrocknung erlaubt es, flüssige Lösungen von Katalysatorvorstufen durch Versprühen in einem heißen Gasstrom zu trocknen. Bei dieser Methode ist eine Vielzahl an Parametern zu berücksichtigen. Die Partikelgröße und -verteilung werden maßgeblich durch die Wahl der Sprühparameter beeinflusst. Die Geschwindigkeit des Trocknungsvorgangs kann, neben dem durch die Sprühhmethode definierten Verteilungsgrad, auch über die Wahl der Trocknungsgastemperatur und die Konzentration der zu versprühenden Lösung beeinflusst werden. Beispielsweise erhält man bei kleinen Tröpfchenradien und hohen Gastemperaturen eine Trocknung innerhalb von Sekundenbruchteilen. Hohe Konzentrationen begünstigen ebenfalls einen schnellen Trocknungsvorgang, da anteilig weniger Wasser zu verdampfen ist. Die Sprühtrocknung wurde für die Präparation von Mo/V/W- bzw. Mo/W- und Mo/V-Mischoxiden bereits angewendet. Sie liefert überwiegend röntgenamorphe Festkörper, welche in der Partialoxidation von Acrolein aktiv sind [Kun2004, Sch2007]. Als katalytisch hochaktives und thermisch stabiles Material hat sich im Rahmen der oben genannten Arbeiten die Katalysatorstöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ herausgestellt, die auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit Verwendung findet.

3.4.2 Hydrothermale Präparation

Bei der hydrothermalen Präparation handelt es sich um eine Synthesemethode, bei der in wässrigen Medien unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur gearbeitet wird. Die Bedingungen können je nach Anwendung sehr unterschiedlich ausfallen. Beispielsweise erfolgt die Erzeugung synthetischer Quarzkristalle, indem Naturquarz in einem mit Wasser gefüllten Hochdruckautoklaven auf Temperaturen von ca. 400 °C bei 800 bar erhitzt wird. Unter diesen Bedingungen löst sich ein geringer Teil des Quarzes. Das Oberteil des Autoklaven enthält einen Impfkristall und wird auf geringfügig niedrigerer Temperatur (ca. 380 °C) gehalten. Infolge des Temperaturgradienten resp. Konzentrationsgradienten wächst der Impfkristall im Verlauf eines Zeitraums von ein bis zwei Monaten zu einem Einkristall von 0,5 bis 1 kg heran. Eine Vielzahl von weiteren Einkristallen (Smaragd, Rubin etc.) wird nach dieser Methode synthetisch erzeugt [Hol1995].

Weniger drastische Bedingungen hinsichtlich Druck und Temperatur erfordert die Synthese von Zeolithen. Zeolithe werden weltweit im Megatonnenmaßstab produziert und stellen eine großtechnische Anwendung der hydrothermalen Synthese dar. Hierbei werden Silikate und Aluminate unter alkalischen Bedingungen und Temperaturen von über 100 °C umgesetzt. Verwendung finden Zeolithe in Haushaltswaschmitteln zur Enthärtung des Waschwassers, als Adsorptions- und Trockenmittel oder Katalysator. Bei letzterem macht man sich die sauren Eigenschaften der Zeolithe zu Nutze und verwendet diese als Katalysator für das Cracken oder Hydrocracken von Aliphaten in der Erdölindustrie [Hol1995, Pup1986].

Neben Aluminaten bzw. Silikaten lassen sich auch andere Metalloxide mittels hydrothormaler Präparation gewinnen, die für Partialoxidationen als Katalysator verwendet werden können. Im Allgemeinen wird im Temperaturbereich von 160 bis 180 °C mit wässrigen Lösungen gearbeitet, so dass ein Dampfdruck von etwa 10 bar resultiert. Dies macht entsprechend dimensionierte Druckbehälter notwendig. Um Verunreinigungen durch das Behältermetall auszuschließen werden diese in der Regel mit PTFE ausgekleidet. Ueda *et al.* haben erfolgreich Mo/V-Mischoxide aus Anderson-Typ-Ammoniumheteropoly-Molybdaten und Vanadylsulfat bei 175 °C über 48 h hydrothermal präpariert. Sie erhielten einen dunkel purpurnen Feststoff mit einer Stöchiometrie von $\text{Mo}_6\text{V}_2\text{Al}_1\text{O}_x$, welcher mittels Röntgenbeugungsmethoden charakterisiert wurde. Das hydrothermal erzeugte Material hat sich zudem als aktiv in der Oxidehydrierung von Ethan zu Ethen erwiesen und konstante Umsätze, Selektivitäten sowie hohe kristallografische Stabilität gezeigt. Als Nebenprodukt der Reaktion entsteht Essigsäure [Ued1999]. Arbeiten von Nieto *et al.* konnten, aufbauend auf den Ergebnissen von Ueda *et al.*, die Umsätze bei der Oxidehydrierung von Ethan an hydrothermal präparierten Katalysatoren steigern, indem die Stöchiometrien durch

Anwendung von *High-Throughput*-Methoden adaptiert wurden. Es wurden z.B. für die Präparation Molybdän, Vanadium, Tellur und Niob bei einem Atomverhältnis von 1:0,36:0,17:0,12 verwendet. Nach hydrothormaler Präparation und Kalzinierung unter Stickstoff bei Temperaturen von 650 °C erzielt der Katalysator bei 360 °C Ethanumsätze von rund 50 % mit Selektivitäten zu Ethen von 93,4 % [Nie2002]. Hydrothermal erzeugte Katalysatoren ebenfalls auf Basis von Mo/V/Nb/Te wurden von Botella *et al.* präpariert und zeigten sich aktiv für die Umsetzung von Propan zu Acrylsäure [Bot2007].

Die hydrothermale Präparation bietet darüber hinaus eine Vielzahl an Parametern um die nanoskalige Morphologie der erzeugten Festkörper zu beeinflussen. Kienbach *et al.* beispielsweise haben Mo/W-Mischoxide aus Ammoniummetawolframat und Molybdäntrioxid in essigsaurer Lösung und unter Zugabe von Alkalichloriden erzeugt. Durch Wahl des Alkalimetalls kann die Morphologie gezielt beeinflusst werden. Beispielsweise konnten sie durch Zugabe von Cäsium sphärische Partikel erzeugen, bei Zugabe von Lithium hingegen entstanden plättchenförmige Aggregate [Kie2008]. All dies macht die Methode der hydrothermalen Präparation interessant für die Gewinnung von Katalysatoren für die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure.

4 Strategie und Methodik

Dass neben der Katalysatorstöchiometrie auch die Präparationsmethode eine entscheidende Rolle in der Katalyse spielt, wurde in den vorangegangenen Kapiteln bereits erläutert. Für die Charakterisierung der verschiedenen im Rahmen der vorliegenden Arbeit präparierten Katalysatorproben muss versucht werden, sowohl die Reaktion als auch den Festkörper zu betrachten, um so die auf molekularer Ebene ablaufenden Reaktionen mit Strukturen und Eigenschaften des Katalysators zu verknüpfen. Gelingt dies, kann im Umkehrschluss über die Präparationsmethode auf die Struktur und somit auf die elementaren Kenngrößen Umsatz und Selektivität positiv Einfluss genommen werden. Für die Charakterisierung des Festkörpers sollen in der vorliegenden Arbeit folgende Methoden Anwendung finden:

- Katalysatorstöchiometrie: EDX und ICP
- Festkörperstruktur: XRD
- Katalysatormorphologie: REM
- Spezifische Oberfläche: BET
- Kinetische Untersuchungen: TP-Experimente, SSITKA.

Für die Untersuchung der katalytischen Unterschiede der präparierten Katalysatoren werden in der vorliegenden Arbeit transiente Untersuchungsmethoden eingesetzt. Da diese Arbeiten einen nicht unerheblichen Teil einnehmen, sollen diese im Folgenden kurz umrissen werden. Von *transienten* Untersuchungsmethoden spricht man, wenn ein im stationären Zustand befindliches System durch Änderung einer oder mehrerer systemrelevanter Größen gestört wird. Beobachtet wird hierbei die Antwort des Systems auf die Störung als Funktion der Zeit. Gängige Störgrößen für kinetische Untersuchungen sind Temperatur, Druck oder Konzentration. Aus experimentellen Gründen werden oft die Störgrößen Temperatur oder Konzentration bevorzugt. Eine häufig gewählte Verfahrensweise ist eine lineare Zu- oder Abnahme der Temperatur mit der Zeit. Druck und Konzentration können sowohl kontinuierlich als auch abrupt in Form von Pulsen oder Sprüngen variiert werden. In allen Fällen wird die Antwort auf den Sprung am Reaktorausgang zeitaufgelöst verfolgt. Oft bedient man sich dabei massenspektrometrischer oder spektroskopischer Methoden. Bei entsprechendem zeitlichem Rahmen werden aber auch chromatographische Verfahren angewandt.

4.1 TPreaktions-Experimente

Bei einem TPreaktions-Experiment - also einem temperaturprogrammierten **Reaktions-**Experiment - wird eine Katalysatorprobe von einem konstanten Gasstrom durchströmt und die Temperatur linear mit der Zeit erhöht. Beobachtet werden die den Reaktor verlassenden Produkte bzw. Edukte in Abhängigkeit von der Temperatur. Aus den Verläufen der Volumenanteile kann man die charakteristischen Größen Umsatz, Selektivität und Ausbeute gewinnen und eine Aussage über die Katalysatorperformance treffen. Da diese Methode hinsichtlich der experimentellen Bedingungen wie Gasphasenzusammensetzung und Druck mit den Reaktionsbedingungen im industriellen Reaktor vergleichbar ist, kann eine Übertragung der Ergebnisse auf reale Systeme leichter erfolgen, als dies beispielsweise bei Methoden unter Vakuumbedingungen der Fall ist. Durch wiederholtes Durchfahren der Rampe bis zu Temperaturen mit vorwiegend Totaloxidation erfährt der Katalysator einen erhöhten thermischen Stress, so dass die Entwicklung der Performance über mehrere Rampen eine Einschätzung der Langzeitstabilität erlaubt.

4.2 TPZyklus-Experimente

TPZyklus-Experimente stellen eine Variante der vorhergehend genannten TPreaktions-Experimente dar. Der Hauptunterschied liegt hierbei in einer direkten Abfolge von Rampen mit identischer Heiz- bzw. Abkühlrate als geschlossener Zyklus. Vergleichende Betrachtung der Konzentrationsverläufe bzw. der Kenngrößen Umsatz, Selektivität und Ausbeute als Funktion der Temperatur ermöglicht eine ergänzende Beurteilung der Katalysatordynamik in Abhängigkeit von der Probenhistorie.

4.3 SSITKA

Das Akronym SSITKA steht für *steady state isotopic transient kinetic analysis* und geht auf die Arbeiten von J. Happel, C.O. Bennett und P. Biloen zurück [Hap1978, Ben1982, Bil1983]. Es handelt sich hierbei um eine leistungsfähige Technik zur transienten Untersuchung von heterogenen Katalysatoren unter stationären *in-situ* Bedingungen. Durch zeitaufgelöste Beobachtung der Volumenanteilsverläufe am Rektorausgang nach plötzlicher Verdrängung einer Komponente im Reaktionsgasgemisch gegen eine äquivalente Menge des isotoopenmarkierten Analogons kann eine Vielzahl an Informationen gewonnen werden wie [Sha1995] z.B.:

- Konzentrationen der adsorbierten Reaktionsintermediate
- Bedeckungsgrade
- Relaxationszeiten
- Hinweise auf Reaktionsmechanismen
- Isotopenverteilung.

Bei Verwendung von einzelnen Isotopologen, bei denen ein kinetischer Isotopeneffekt auftreten kann (z.B. deuterierte Spezies), kann überprüft werden, inwiefern diese Komponente einen Einfluss auf den Mechanismus der Reaktion hat. Verringert sich die Produktkonzentration signifikant, ist dies ein Hinweis darauf, dass die isotoopenmarkierte Komponente in die geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritte des Reaktionsmechanismus involviert ist.

5 Experimentelle Aufbauten

Im folgenden Kapitel sollen die wichtigsten im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten experimentellen Aufbauten in Aufbau und Funktion umrissen und erläutert werden. Dies sind zum einen Apparaturen, die der Katalysatorpräparation dienen (Sprühtrocknungsanlage und Hydrothermalreaktor) und zum anderen die für die kinetische Untersuchung der Proben verwendete Kinetikapparatur.

5.1 Sprühtrocknung

Die Precursorlösungen werden in einer Sprühtrocknungsanlage getrocknet, welche bereits im Rahmen der Dissertation von Kunert entstanden ist [Kun2003]. Das grundlegende Arbeitsprinzip liegt in der Erzeugung eines Aerosols, das durch schnelles Verdampfen des Lösungsmittels ein hochdisperses Pulver liefert. Man erhält sphärische, röntgenamorphe Partikel mit einem typischen mittleren Durchmesser im μm -Bereich [Kun2004].

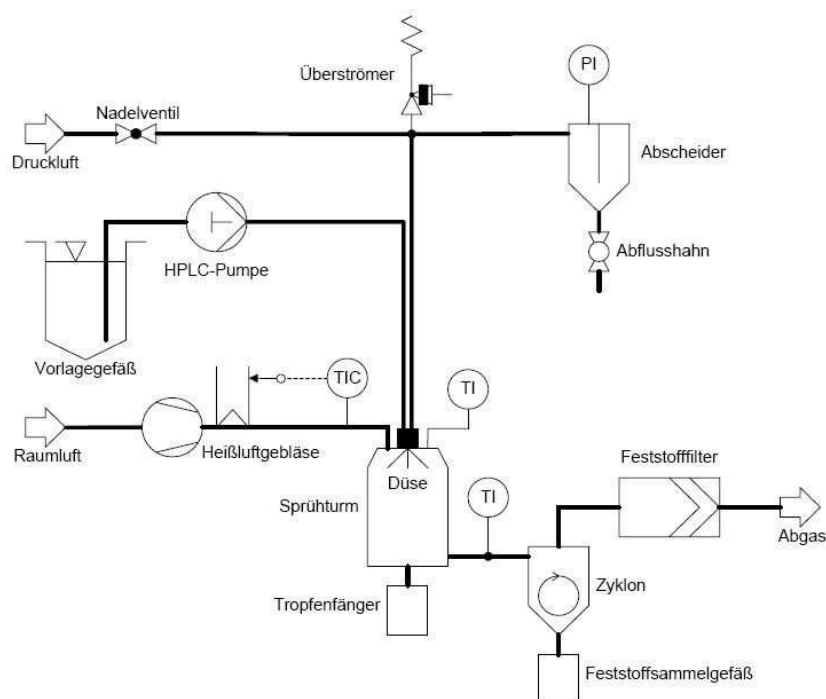


Abbildung 5-1: Fließschema der Sprühtrocknungsanlage nach Kunert [Kun2004].

Der Aufbau der verwendeten Anlage ist Abbildung 5-1 zu entnehmen. Die Precursorlösung wird in einem Vorratsgefäß vorgelegt und durch eine HPLC-Pumpe (P700, LATEK Labortechnik GmbH, Eppelheim, Volumenstrom $0,04\text{--}40\text{ mL min}^{-1}$) in die Zweistoffstromdüse im Sprühturm gefördert. In der Düse wird die Flüssigkeit durch einen regelbaren Druckluftstrom zerstäubt und von heißer Luft aus einem Warmluftgebläse (Vulcan „E“, Leister

Process Technologies, Kaegiswil, Schweiz) mitgerissen. Das Precursor-Aerosol trocknet während der Verweilzeit im Sprühturm, wird vom Gasstrom in den Zyklon transportiert und sammelt sich in einem gesonderten Auffanggefäß. Sprühturm, Zyklon sowie das zugehörige Auffanggefäß sind aus kommerziell erhältlichen Glasteilen der Sprühtrocknungsanlage „Mini Spray Dryer B-191“ (Fa. Büchi, Essen) aufgebaut. Die Bauteile sind elektrisch leitfähig beschichtet, um elektrostatische Aufladung und die damit einhergehende Produktanhaftung an den Behälterwänden zu vermeiden. Nicht abgeschiedene Partikel werden durch einen nachgeschalteten Partikelfilter zurückgehalten. Der vorhandene Filter hat sich im Verlauf der experimentellen Arbeiten als nicht sachgerecht erwiesen (Zusetzen; Kurzschlussströmung) und wurde ersetzt. Der neue Filteraufbau ist in Abbildung 5-2 abgebildet und besteht aus einem zylindrischen Edelstahlblechgefäß, in welchem am oberen Deckel axial ein weiterer zylindrischer Korb aus Lochblech angebracht ist. Dieser Korb ist innen mit Glasvlies (15 mm, BCTEX-Vlies, Horst GmbH, Lorsch) ausgeschlagen und mit gasundurchlässigen Abschlüssen versehen. Der partikelbelastete Gasstrom wird zentral in den Korb eingeleitet, durchströmt das Vlies radial und gelangt über den seitlich angebrachten Stutzen in die Abluft.

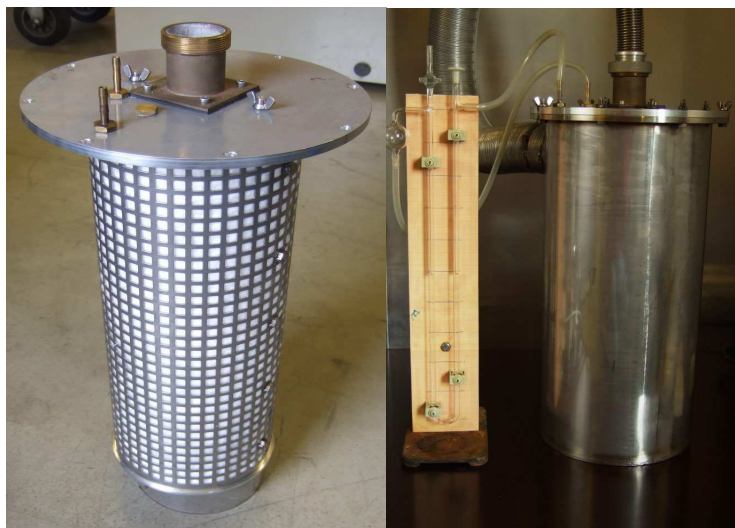


Abbildung 5-2: **Links** dargestellt der Filterkorb mit Deckel und eingesetztem Glasfaser-Filtervlies. Am Deckel befinden sich die Anschlüsse für das Manometer und die Zuführung der partikelbelasteten Abluft. **Rechts** dargestellt ist die vollständig montierte Filtereinheit.

Als Indikator für den Beladungsgrad ist ein U-Rohr-Manometer zur Ermittlung des Differenzdrucks vorgesehen. Im unbeladenen Zustand des Filters ist keine nennenswerte Druckdifferenz messbar.

5.2 Hydrothermalreaktor

Für die hydrothermale Präparation von Katalysatoren wurde in Zusammenarbeit mit der fachbereichseigenen Mechanikwerkstatt ein Laborautoklav konzipiert. Das gewählte Design resultiert aus den folgenden grundlegenden Anforderungen:

- Keine Kontamination mit Fremdionen: medienberührte Teile metallfrei und inert
- Betriebstemperatur: 175 °C
- Betriebsdruck: 10 bar
- Nutzbares Volumen: ~300 mL
- Temperaturmessung im Reaktorinneren
- Ständige Durchmischung des Inhalts
- Sicherer Betrieb.

Die Grundform bildet ein Zylinder mit 60 mm Innendurchmesser und 105 mm Höhe, der aus PTFE besteht und das eigentliche Reaktionsgefäß bildet. Der vollständige Aufbau des Autoklaven ist in Abbildung 5-3 dargestellt.



Abbildung 5-3: **Links** dargestellt ist der geöffnete Druckbehälter. Sichtbar sind der teilweise herausgezogene PTFE-Einsatz, Edelstahl- und PTFE-Deckel sowie das in das Reaktorinnere ragende PTFE-ummantelte Thermoelement; **Rechts** dargestellt ist der vollständig montierte Hydrothermalreaktor mit Heizmantel auf einer Magnetprüfplatte.

Der Autoklav ist mit einem passenden Deckel aus PTFE versehen, der mit einem O-Ring (Viton[®]) abgedichtet ist. Der PTFE-Behälter ist mit einem druckbeständigen Außenmantel mit Deckel aus Edelstahl (1.4301) umgeben. Durch beide Deckel wird ein PTFE-ummanteltes Thermoelement (Typ K, TMH GmbH, Maintal) in den Reaktorinnenraum geführt. Mittels PTFE-ummanteltem Magnetührstab und handelsüblicher Labor-Magnetührplatte kann der

Innenraum des Autoklaven durchmischt werden. Die Beheizung erfolgt durch vier elektrische Heizpatronen (230 V, 400 W, Heinz Stegmaier GmbH, Fridingen) in zwei halbschalenförmigen Aluminiummanschetten, die den Außenmantel umschließen. Die Regelung der Temperatur erfolgt über einen elektrischen Temperaturregler (CAL 9500, CAL Control Inc. Libertyville, USA). Das zugehörige Thermoelement ist fest im Heizmantel montiert. Ein weiteres Thermoelement im Heizmantel dient der Übertemperatursicherung.

5.3 Kinetikapparatur

Bei der verwendeten Kinetikapparatur handelt es sich um eine Anlage zur Durchführung von sowohl stationären als auch transienten Kinetikexperimenten unter Atmosphärendruck. Im Folgenden wird diese Anlage mit MIKI bezeichnet. Das Akronym steht hierbei für *multi instationary kinetic investigation*. Untersucht werden können pulverförmige oder gekörnte Katalysatorproben im Massenbereich von wenigen Milligramm bis hinauf zu ca. 1 g bei typischen Feedgasströmen von 20- 100 NmL min⁻¹. Experimentell wird die verwendbare Einwaage hauptsächlich durch den resultierenden Druckverlust unter Reaktionsgas limitiert. Ein Druckverlust von 5-20 mbar hat sich als experimentell akzeptabel herausgestellt. Als Inertgas wird Helium verwendet. Der grundlegende experimentelle Aufbau wurde im Rahmen der Promotion von Böhling erstellt. Im Laufe der Jahre wurden diverse Umbauten vorgenommen. Die Anlage und alle relevanten Teile sind in vorangegangenen Arbeiten schon mehrfach detailliert beschrieben worden [Böh1997, Feh2000, Kra2002, Kun2003, Ott2004, Dro2005, Kam2007b, End2009]. Ein vereinfachter schematischer Aufbau der Anlage kann Abbildung 5-4 entnommen werden und soll nachfolgend anhand der drei funktionalen Sektionen Gasversorgung, Reaktor und Analysesystem kurz umrissen werden.

Durch Zusammenführung aller Teilströme der Gasversorgungselemente erhält man den eigentlichen Feed, der in den Reaktor eingespeist wird. Bei diesem handelt es sich um ein Quarzglas-U-Rohr (Innendurchmesser 4 mm, Wandstärke 1 mm) in dem die pulverförmige Katalysatorprobe zwischen Quarzglaswollepfropfen fixiert wird. Der Reaktor ist in einen elektrisch beheizten Umluftofen eingebaut. Der Ofen entspricht in seinem Aufbau den Angaben von Kampe und Endres [Kam2007b, End2009]. Innerhalb der Schüttung ist an definierter Stelle ein Thermoelement (Typ K) zur Ermittlung der Reaktortemperatur positioniert. Das gemessene Temperatursignal wird über einen zusätzlichen Analogeingang in die externe Datenerfassung des Massenspektrometers eingespeist und synchron mit den Gasphasenkonzentrationen aufgezeichnet. Das Reaktorabgas wird dem Quadrupol-Massenspektrometer für die *Online*-Analyse zugeführt und der verbleibende Gasstrom

schließlich dem Abluftsystem übergeben. Die synchrone Erfassung von Temperatur und Volumenanteilen verursacht einen systematischen Fehler in der Temperaturzuordnung: Das Rohrsystem zwischen Katalysatorschüttung und Massenspektrometer sowie das Massenspektrometer selbst besitzen eine von null verschiedene Verweilzeit τ . Diese liegt im Bereich von 33 Sekunden. Eine zum Zeitpunkt t ermittelte Konzentration $\varphi(t)$ ist um die Zeitspanne τ vorher aus der Katalysatorschüttung entwichen. Für eine korrekte Zuordnung von Reaktortemperatur und Konzentration muss die entsprechende Reaktortemperatur $T(t - \tau)$ verwendet werden. Bei allen nachfolgend präsentierten Messungen wird diese Verschiebung berücksichtigt.

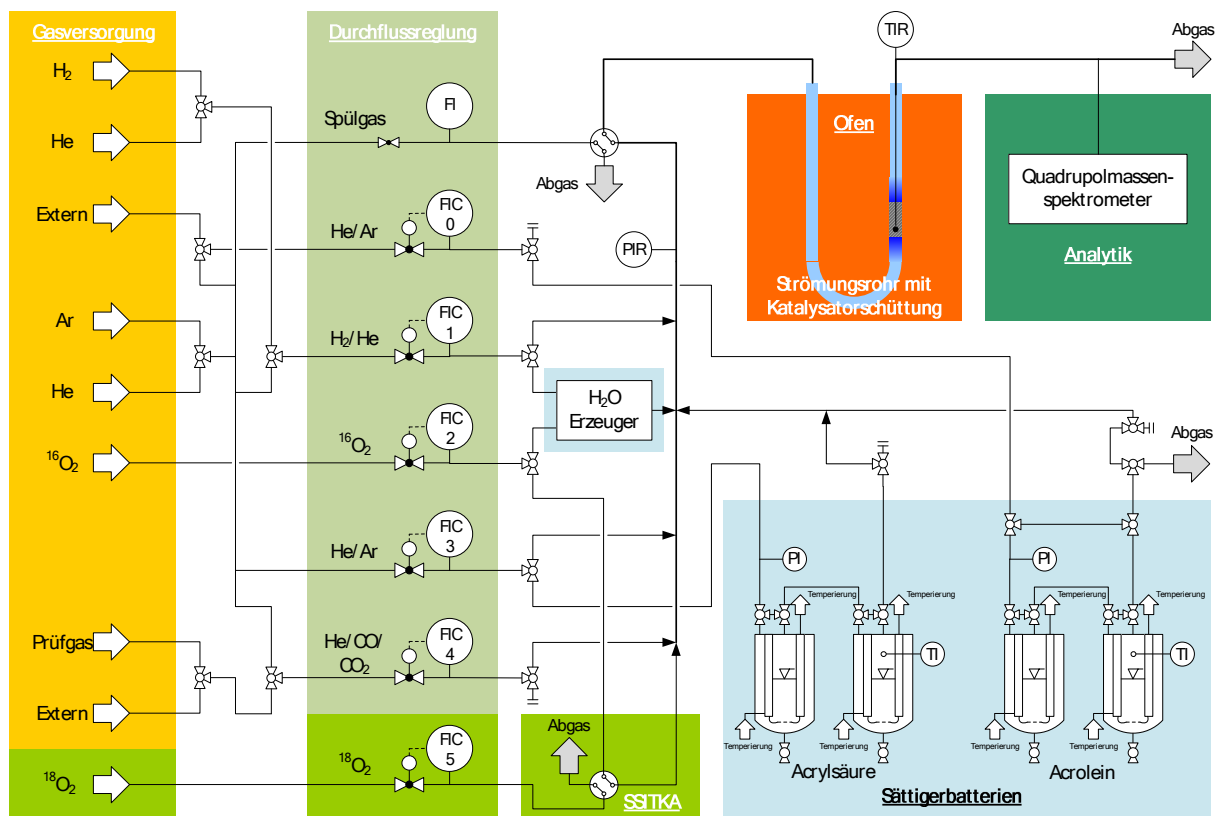


Abbildung 5-4: Grundlegendes Fließschema der Kinetikapparatur einschließlich der für SSITKA-Experimente benötigten ¹⁶O₂/¹⁸O₂-Gasversorgung. Die funktionalen Einheiten sind farblich hinterlegt.

Alle relevanten Mess-, Steuer- und Regelkomponenten sind mittels A/D-D/A-Wandler über eine entsprechende Schnittstelle mit einem Steuer-PC verbunden. Die auf Visual Designer[®] basierende Steuersoftware erlaubt einen weitestgehend automatisierten Messablauf [Ott2004]. Über einen separaten PC erfolgt die Bedienung des Massenspektrometers mittels der Software QuadStar[™], mit der auch die Datenaufnahme durchgeführt wird.

5.3.1 Gasversorgung

Über Dreiwegehähne können die jeweils benötigten Gase je nach experimenteller Anforderung den Sättigern, Verdampfern oder/und dem H₂O-Generator zugeführt werden. Alle Leitungen und Ventile, die kondensierbare Komponenten (Wasser; Acrylsäure) führen können, werden im Betrieb durch elektrische Begleitheizungen auf 140-150 °C temperiert. Gleiches gilt für die Gaszufuhr zum Massenspektrometer bzw. die Abgasleitung. Als Inertgas wird in der Kinetikapparatur Helium verwendet.

5.3.1.1 Gase

Alle benötigten Gase werden in handelsüblichen Druckgasflaschen bereitgestellt und über Druckminderer den Massendurchflussreglern (Bronkhorst High-Tech B.V.) zugeführt. Eine Auflistung der verwendeten Gase kann Tabelle 6-2 entnommen werden.

5.3.1.2 Sättigerstationen

Für die flüssigen Komponenten Acrolein und Acrylsäure (für Kalibrierzwecke benötigt) stehen zwei zweistufige Sättigerstationen zur Verfügung. Diese werden mittels Thermostaten- bzw. im Falle des Acroleins mittels Kryostaten auf den erforderlichen Betriebstemperaturen gehalten (siehe Tabelle 5-1). Die Polymerisationsinhibierung erfolgt, da unter anaeroben Bedingungen gearbeitet wird, für beide Komponenten durch Zugabe von ca. 100 ppm Phenothiazin. Die für die Kalibrierung der Anlage notwendige Ermittlung der exakten Volumenanteile an Acrolein und Acrylsäure kann Kapitel 5.3.2.2 entnommen werden.

Tabelle 5-1: Betriebsparameter der verwendeten Sättiger und die bei einem Gesamtvolumenstrom von 20 NmL min⁻¹ resultierenden Gasphasenkonzentrationen im Feed.

	Acrolein	Acrylsäure
1. Stufe	-0,5 °C	72,0 °C
2. Stufe	-2,0 °C	68,0 °C
Trägergasstrom	7,6 NmL min ⁻¹	9,0 NmL min ⁻¹
φ	5 Vol.-%	3 Vol.-%

Trotz der Zugabe von Phenothiazin als Stabilisator für Acrylsäure bzw. Acrolein kann eine spontane Bildung von Polymerpartikeln nicht gänzlich vermieden werden. Um einen Totalausfall der Sättiger durch Polymerisation zu vermeiden, werden diese in einem ca. sechswöchigen Turnus entleert, gereinigt und neu gefüllt.

5.3.1.3 H₂O-Generator

Für eine flexible Dosierung von Wasser wird dieses durch heterogen katalysierte Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff an einem Aluminiumoxid-geträgerten Platin-Katalysator (1,1 % (g g⁻¹) Pt) erzeugt. Der Katalysator ist als lose Schüttung zwischen Quarzglaswollepfropfen in einem ¼“ Edelstahlrohr fixiert. Durch elektrische Heizung wird das Rohr auf einer Temperatur von 280 °C gehalten. Die erforderliche Temperatur wurde im Vorfeld durch ein TPReaktions-Experiment mit einem Feed aus 10 Vol.-% Wasserstoff und 5 Vol.-% Sauerstoff ermittelt. Unter Berücksichtigung der Reaktionsstöchiometrie und der anlagenbedingt verfügbaren Volumenströme lassen sich im Feed beliebige Wasseranteile von 0 bis 25 Vol.-% bei einem Gesamtstrom von 20 NmL min⁻¹ reproduzierbar und konstant generieren.

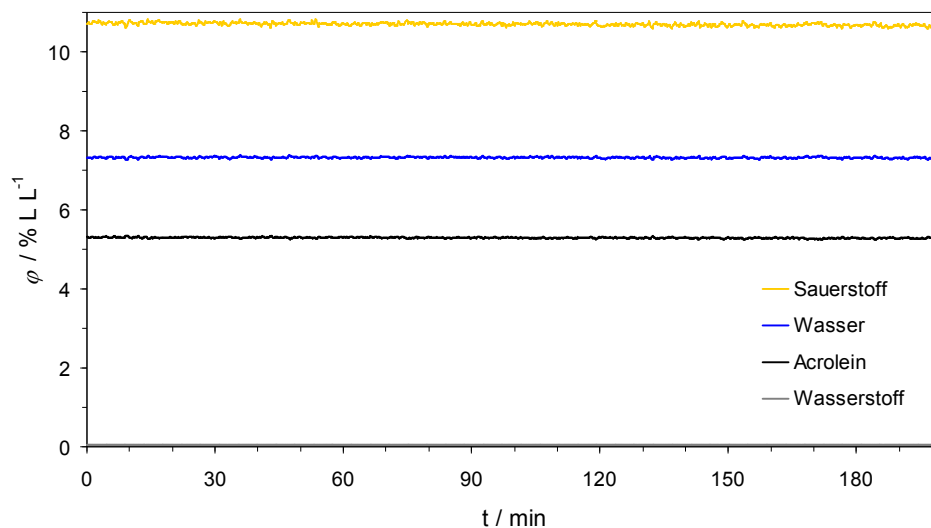


Abbildung 5-5: Beispielhafter Feed aus Wasser, Sauerstoff und Acrolein, wie er für ein TPReaktions-Experiment mit Wasser verwendet würde. Der Feed wird über einen Zeitraum von über drei Stunden konstant generiert.

Der Wassergenerator wird sowohl bei Experimenten in Gegenwart von Wasser als auch für Kalibrierzwecke verwendet. Wird neben Wasser zusätzlich Sauerstoff im Feed benötigt, wird ein entsprechender Überschuss an Sauerstoff durch den Wassergenerator geleitet. Beispielfhaft sei hier ein typischer Feed eines TPReaktions-Experiments mit 7 Vol.-% Wasser gezeigt (Abbildung 5-5). Der dosierte Wasserstoff wird vollständig zu Wasser umgesetzt. Alle Volumenanteile sind über einen Zeitraum von mehreren Stunden konstant.

5.3.2 QMS-Analytik

Zur *Online*-Analytik der Reaktorabgase der Kinetikapparatur dient ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) vom Typ GAM400 (InProcess Instruments, Bremen). Es verfügt über ein bis 200 °C beheizbares Einlasssystem (Quarzglaskapillare), Crossbeam-Ionenquelle für Elektronenstoßionisation mit 70 eV Ionisierungsenergie und SEV-Detektor. Die Ansteuerung des Quadrupol-Systems sowie die Auswertung der Messsignale erfolgt durch den so genannten Quadrupol-Controller, welcher über eine RS232-Schnittstelle mit dem MS-Rechner bzw. der QuadStar 32-bit® Software kommuniziert [Qua2003].

5.3.2.1 Konzentrationsbestimmung

Durch die Elektronenstoß-Ionisierung resultiert für jede chemische Verbindung ein charakteristisches Fragmentierungsmuster, das von der chemischen Konstitution, funktionellen Gruppen und der verwendeten Ionisierungsenergie abhängt. Es wird eine begrenzte Anzahl an Fragmenten gebildet, die mit charakteristischen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen (m/z) und Intensitäten auftreten [Gro2004]. In Abbildung 5-6 ist ein Massenspektrum von Acrylsäure gezeigt.

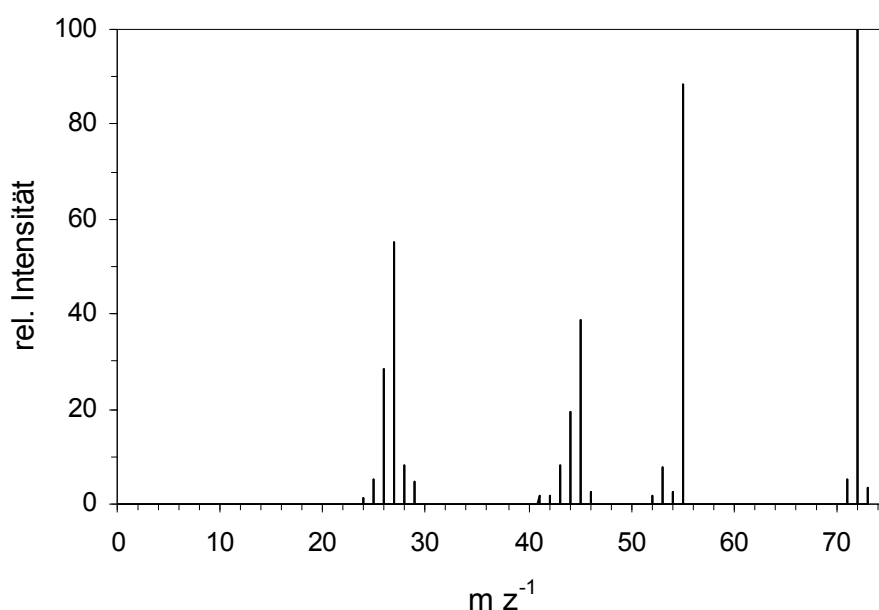


Abbildung 5-6: Massenspektrum von Acrylsäure. Aufgetragen ist die relative Intensität in Bezug zum intensivsten Signal als Funktion des m/z -Verhältnisses. Die Ionisierung erfolgt durch Elektronenstoß mit 70 eV [NIS2008].

Der intensivste Peak im Massenspektrum entspricht in der Regel dem $[M]^+$ -Ion – hier der einfach ionisierten Acrylsäure. Die direkt vor- bzw. nachgelagerten Peaks geringerer Intensität kommen durch Aufnahme bzw. Abgabe eines Protons zustande. Spaltet die ionisierte

Acrylsäure durch α -Spaltung ein OH-Fragment ab, resultiert hieraus das Fragment $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}]^+$ mit $m/z = 55$, welche für das zweitstärkste Signal im Spektrum verantwortlich ist. Abspaltung eines C_2H_3 -Fragmentes führt zu $[\text{COOH}]^+$ mit $m/z = 45$. Im Falle einer Abspaltung von $-\text{COOH}$ verbleibt $[\text{C}_2\text{H}_3]^+$ mit $m/z = 27$. Durch Aufnahme eines Protons entsteht daraus ein $[\text{C}_2\text{H}_4]^+$ mit $m/z = 28$. Alle weiteren Fragmente lassen sich analog ableiten. Der gemessene Ionenstrom im Massenspektrometer kann als linear abhängig von der Konzentration in der Gasphase betrachtet werden [Qua2003].

Aus einem gemessenen Ionenstrom kann zum einen auf die Konzentration in der Gasphase geschlossen werden, zum anderen können durch Ermittlung der Ionenströme auf verschiedenen Massen mehrere Komponenten synchron ermittelt werden. Diese Methode wird als MCD-Modus (*multiple component detection*) bezeichnet. Für die Konzentrationsbestimmung mit dem Massenspektrometer muss in einer Matrix definiert werden, welche Ionenströme welchen Komponenten zugeordnet werden sollen. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachtete Partialoxidation haben umfangreiche Vorarbeiten zeigen können, dass eine Betrachtung der Komponenten Helium, Acrolein, Sauerstoff, Acrylsäure, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser ausreichend ist. Als Nebenprodukt entsteht zusätzlich Essigsäure, die jedoch aufgrund der kleinen Mengen vernachlässigt werden kann [End2009, Kam2007b, Ott2004, Kun2003]. Die Arbeiten von Recknagel *et al.* bestätigen diese Annahme ebenfalls. Er nennt als weitere Nebenprodukte der Partialoxidation von Acrolein an vergleichbaren Katalysatorsystemen Acetaldehyd und Aceton, wobei die Molenbrüche an Aceton und Acetaldehyd bei Umsätzen $>90\%$ weniger als 50 ppm ausmachen [Rec1995].

Die zeitgleiche massenspektrometrische Erfassung mehrerer Komponenten setzt voraus, dass das Auftreten von Fragmenten mit gleichem m/z -Verhältnis, die jedoch von verschiedenen Komponenten stammen, berücksichtigt wird. Der im Massenspektrometer ermittelte Ionenstrom auf einer beliebigen Masse entspricht der Summe aller Teilionenströme derjenigen Komponenten, die hier ein Fragment aufweisen. Für $m/z = 28$ und der im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachteten Partialoxidation sind die Fragmente von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Acrolein und Acrylsäure zu berücksichtigen:

$$\text{Gleichung 5-1} \quad I_{28} = I_{28, \text{CO}} + I_{28, \text{CO}_2} + I_{28, \text{Acr}} + I_{28, \text{Acs}}$$

$$\text{mit:} \quad I_{n,m} = \text{Ionenstrom auf der Masse } n \text{ eines Fragments der Komponente } m$$

Um Druckschwankungen im Einlasssystem auszugleichen, werden die Ionenströme nicht absolut verwendet, sondern relativ zu einem in der Software zu definierenden Standardgas.

In der vorliegenden Arbeit wird Helium als Standardgas verwendet. Wie erwähnt ist der Ionenstrom I proportional zur Gasphasenkonzentration. Führt man den Kalibrierfaktor CF ein, ergibt sich:

Gleichung 5-2
$$\frac{I_{28}}{I_{He}} = CF_{28,CO} \cdot \varphi_{CO} + CF_{28,CO_2} \cdot \varphi_{CO_2} + CF_{28,Acr} \cdot \varphi_{Acr} + CF_{28,Acs} \cdot \varphi_{Acs}$$

Für das Standardgas ist der Kalibrierfaktor per Definition 1. Alle in den verwendeten Matrizen definierten Komponenten müssen im Voraus getrennt kalibriert werden. Hierfür wird die jeweilige Gasmischung mit bekannten Volumenanteilen φ in das Massenspektrometer eingelassen. Aus den erhaltenen Ionenströmen werden dann die zugehörigen Kalibrierfaktoren bestimmt und in der Software-internen Bibliothek hinterlegt. Für die Ermittlung der Volumenanteile im MCD-Modus wird das in der Matrix definierte Gleichungssystem von der GAM 400-Software mittels der Kalibrierfaktoren numerisch nach den Volumenanteilen aufgelöst. Das System ist überbestimmt und weist keine analytisch eindeutige Lösung auf. Es wird das Lösungsverfahren nach Givens angewendet und nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrats aufgelöst [Qua2003]. Die Software gibt die Anteile dergestalt an, dass sich die Summe auf 100 Vol.-% beläuft. Für die jeweilige Messaufgabe werden angepasste Messmatrizen definiert. Eine vollständige Auflistung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Matrizen sowie der zugehörigen Betriebsparameter kann dem Anhang entnommen werden. Die Zykluszeit im MCD-Modus hängt von den gewählten Geräteparametern und der Anzahl an definierten Massenzahlen ab. Für die im Rahmen der TPReaktions-Experimente verwendete Matrix resultiert ein Intervall von 6,6 s für die Bestimmung der Gasphasenkonzentrationen.

5.3.2.2 Kalibrierung

Wie in Abschnitt 5.3.2.1 erläutert, ist für die Bestimmung der Volumenanteile das Aufstellen einer der Messaufgabe angepassten Matrix sowie die vollständige Kalibrierung aller Komponenten notwendig. Hierfür müssen Zweikomponenten-Gasmischungen mit Helium und bekannten Volumenanteilen bereitgestellt werden. Im Falle der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Messungen sind dies: Wasserstoff, Sauerstoff, Wasser, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Acrolein und Acrylsäure. Alle diese Komponenten werden in einem Sechs-Wochenturnus regelmäßig neu kalibriert, um den aus Alterung und Verschmutzung von SEV, Gaseinlass- und Ionisierungssystem resultierenden Signalabfall zu kompensieren. Für die Kalibrierung werden die jeweiligen Gasmischungen über einen Zeitraum von mindestens 30 Minuten dosiert, bis sich das Konzentrationssignal auf einen stationären Wert eingependelt hat. Anschließend erfolgt die Ermittlung der Kalibrierfaktoren.

Kalibriergase: CO und CO₂

Kohlenmonoxid und Kohlendioxid werden jeweils als fertige Mischungen mit Helium in Gasflaschen von der Westfalen AG bezogen. Zusammensetzung und Genauigkeiten dieser Gasmischungen können Tabelle 6-2 entnommen werden.

Gasmischungen: H₂, O₂ und H₂O

Für die Komponenten Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser stehen keine kommerziellen Kalibriergasmischungen zur Verfügung. Diese werden durch Mischung entsprechender Volumenströme in der Anlage erzeugt. Eine Auflistung der verwendeten Gasphasenkonzentrationen kann Tabelle 5-2 entnommen werden.

Tabelle 5-2: Verwendete Gasphasenkonzentrationen für die Kalibrierung des Massenspektrometers.

Komponente	φ / Vol.-%
H ₂	5
O ₂	10
¹⁸ O ₂	10
H ₂ O	7

Die Werte orientieren sich an den experimentell erwarteten Konzentrationsbereichen. Wasser wird durch Dosieren von Wasserstoff und Sauerstoff im Volumenverhältnis zwei zu eins in dem in Kapitel 5.3.1.3 beschriebenen Wassergenerator erzeugt.

Flüssigkomponenten: Acrolein und Acrylsäure

Für eine Kalibrierung der Komponenten Acrolein und Acrylsäure werden die in Kapitel 5.3.1.2 beschriebenen Sättigerbatterien und die dort angegebenen Betriebsparameter verwendet. Die von den Sättigern gelieferte Gasphasenkonzentration wird indirekte mittels heterogen katalysierter Totaloxidation bestimmt. Platin oxidiert im Sauerstoffüberschuss organische Komponenten zuverlässig und vollständig zu Kohlendioxid und Wasser, welche sich massenspektrometrisch bestimmen lassen. Es werden 500 mg eines auf 5/64“-Aluminiumoxid-Kugeln geträgerten Platin-Katalysators bei einer Temperatur von 280 °C verwendet. Dieser Katalysator ist kommerziell von Shimadzu für die Ermittlung des TOC-Wertes verfügbar. Über die bekannte Reaktionsstöchiometrie der Totaloxidation und unter Berücksichtigung der Volumenänderung der Gasphase kann auf die ursprünglich vorhandenen Volumenanteile an Acrolein bzw. Acrylsäure geschlossen werden. Im Falle des Acroleins gilt:

Gleichung 5-3
$$\dot{V}_{Acr} = \frac{1}{3} \cdot \varphi_{CO_2} \cdot \dot{V}_{Ges} = \frac{1}{3} \cdot \varphi_{CO_2} \cdot \frac{\dot{V}_{He}}{\varphi_{He}}$$

mit: φ_{CO_2} bzw. φ_{He} = Volumenanteile an CO_2 bzw. He
 \dot{V}_{He} = eingespeister Gesamtvolumenstrom an Helium

Für Acrylsäure gilt aufgrund der identischen Reaktionsstöchiometrie derselbe Zusammenhang. Nach Ermittlung der realen Volumenanteile der jeweiligen Sättiger erfolgt die Dosierung unter Beibehaltung sämtlicher Sättigerparameter. Mit Erreichen stationärer Messwerte wird auf die zuvor bestimmten Volumenanteile kalibriert.

5.3.2.3 SSITKA

Für die zeitaufgelöste Bestimmung der isotonenmarkierten Komponenten mittels *Online*-QMS-Analytik muss die verwendete Matrix für TPReaktions-Experimente um all diejenigen Komponenten erweitert werden, welche Sauerstoff enthalten und somit potentiell ^{18}O -markiert sein können. Für SSITKA-Experimente werden die folgenden in Tabelle 5-3 aufgeführten Komponenten und Fragmente verwendet.

Tabelle 5-3: Zusammenstellung der für die SSITKA-Matrix zugrunde gelegten Komponenten, Leitfragmenten und deren Massen. Sauerstoff ohne explizite Angabe der Nukleonenzahl entspricht dem ^{16}O -Isotopolog.

unmarkierte Komponente			markierte Komponente					
Fragment		m z ⁻¹	Fragment		m z ⁻¹	Fragment		m z ⁻¹
Acr	[C ₂ H ₄] ⁺	28	¹⁸ Acr	[C ₂ H ₄] ⁺	28			
	[C ₃ H ₄ O] ⁺	56		[C ₃ H ₄ ¹⁸ O] ⁺	58			
Acs	[C ₂ H ₄] ⁺	28	¹⁶¹⁸ Acs	[C ₂ H ₄] ⁺	28	¹⁸ Acs	[C ₂ H ₄] ⁺	28
	[COO] ⁺	44		[CO ¹⁸ O] ⁺	46		[C ¹⁸ O ¹⁸ O] ⁺	48
	[C ₃ H ₄ O] ⁺	56		[C ₃ H ₄ O] ⁺	56		[C ₃ H ₄ ¹⁸ O] ⁺	58
	[C ₃ H ₃ COOH] ⁺	72		[C ₃ H ₄ ¹⁸ O] ⁺	58		[C ₃ H ₃ C ¹⁸ O ¹⁸ OH] ⁺	76
				[C ₃ H ₃ CO ¹⁸ OH] ⁺	74			
CO	[CO] ⁺	28	^{C18} O	[C ¹⁸ O] ⁺	30			
CO ₂	[CO] ⁺	28	^{C1618} O ₂	[CO] ⁺	28	^{C18} O ₂	[C ¹⁸ O] ⁺	30
	[CO ₂] ⁺	44		[C ¹⁸ O] ⁺	30		[C ¹⁸ O ₂] ⁺	48
				[CO ¹⁸ O] ⁺	46			
H ₂ O	[H ₂ O] ⁺	18	^{H2} ¹⁸ O	[¹⁸ O] ⁺	18			
				[H ₂ ¹⁸ O] ⁺	20			
O ₂	[O ₂] ⁺	32	¹⁶¹⁸ O ₂	[¹⁸ O] ⁺	18	[¹⁸ O ₂] ⁺	36	
				[¹⁶¹⁸ O ₂] ⁺	34			
H ₂	[H ₂] ⁺	2						
He	[He] ⁺	4						

Eine schnelle Datenerhebung ist bei diesen Experimenten essentiell, da der sprunghafte Wechsel von $^{16}\text{O}_2$ auf $^{18}\text{O}_2$ zeitaufgelöst verfolgt werden muss. Die Matrix enthält daher möglichst wenige Fragmente und die Messzeit je Massenzahl (D_{well}) ist auf 100 ms reduziert. Insgesamt ergibt sich für diese Matrix eine Zykluszeit von rund einer Sekunde. Aus der aufgeführten Zusammenstellung resultiert die im Anhang dargestellte Messmatrix. Durch das

Auftreten von isotoopenmarkierten Komponenten resultieren einige Besonderheiten bei der Kalibrierung, auf die nachfolgend eingegangen werden wird.

Kalibrierung

Alle unmarkierten Komponenten werden nach der bereits beschriebenen Methode kalibriert. Im Falle des Sauerstoffisotops $^{18}\text{O}_2$ erfolgt die Kalibrierung analog dem unmarkierten Sauerstoff. Alle weiteren in der SSITKA-Matrix definierten isotoopenmarkierten Komponenten sind kommerziell nicht in ausreichender Quantität zu einem finanziell vertretbaren Preis verfügbar. Aus diesem Grund werden die jeweiligen aktuellen Kalibrierfaktoren der unmarkierten Komponenten für die Isotopologe manuell in die Datenbank der QuadStarTM-Software übertragen. Hierbei wird angenommen, dass durch die geringfügig größere Masse keine nennenswerte Veränderung hinsichtlich des Fragmentierungsmusters und der Intensitäten auftritt. Eine weitere Besonderheit stellen die teilmarkierten Komponenten $^{1618}\text{CO}_2$ und ^{1618}Acs dar: Im unmarkierten Fall entsteht aus CO_2 neben dem Molekülpeak das Fragment $[\text{CO}]^+$ (siehe oben). Für die teilmarkierte Verbindung $^{1618}\text{CO}_2$ verläuft die Fragmentierung analog, so dass mit gleichen Wahrscheinlichkeiten $[\text{C}^{16}\text{O}]^+$ und $[\text{C}^{18}\text{O}]^+$ gebildet werden. Die Intensitäten der Fragmente $[\text{C}^{16}\text{O}]^+$ und $[\text{C}^{18}\text{O}]^+$ sind entsprechend halb so groß wie bei der ausschließlich unmarkierten Spezies. Diesem Umstand wird durch Halbierung der Kalibrierfaktoren für die entsprechenden Fragmente Rechnung getragen. Bei den Fragmenten $[\text{C}_3\text{H}_4^{16}\text{O}]^+$ und $[\text{C}_3\text{H}_4^{18}\text{O}]^+$ der teilmarkierten Acrylsäure ^{1618}Acs wird analog verfahren.

Verifizierung der SSITKA-Messmatrix

Um zu überprüfen, ob die getroffenen Annahmen bezüglich der Kalibrierfaktoren richtig sind und keine anderweitigen unerwarteten Beeinflussungen auftreten, wird ein reguläres TPReaktions-Experiment mit einem Katalysator einmal unter Anwendung der SSITKA-Matrix durchgeführt und einmal unter Anwendung der TPReaktions-Matrix. In beiden Fällen werden identische Kalibrierfaktoren verwendet, so dass ein identischer Konzentrationsverlauf wie in den TPReaktions-Experimenten zu erwarten ist. Da in diesem Experiment kein $^{18}\text{O}_2$ im Feed vorhanden ist, sollten bei Anwendung der SSITKA-Matrix keine ^{18}O -markierten Komponenten detektiert werden. Im Folgenden sind die Konzentrationsverläufe zweier TPReaktions-Experimente an 50 mg SG gemäß dem in Kapitel 6.4.1 beschriebenen Ablauf gegenübergestellt. Dabei findet für die massenspektrometrische Konzentrationserhebung im ersten Fall die übliche TPReaktions-Matrix (siehe Anhang) Anwendung, im anderen Fall wird

die SSITKA-Matrix (siehe Anhang) verwendet. Beginnend mit Sauerstoff und Acrolein erhält man die in Abbildung 5-7 dargestellten Volumenanteilsverläufe.

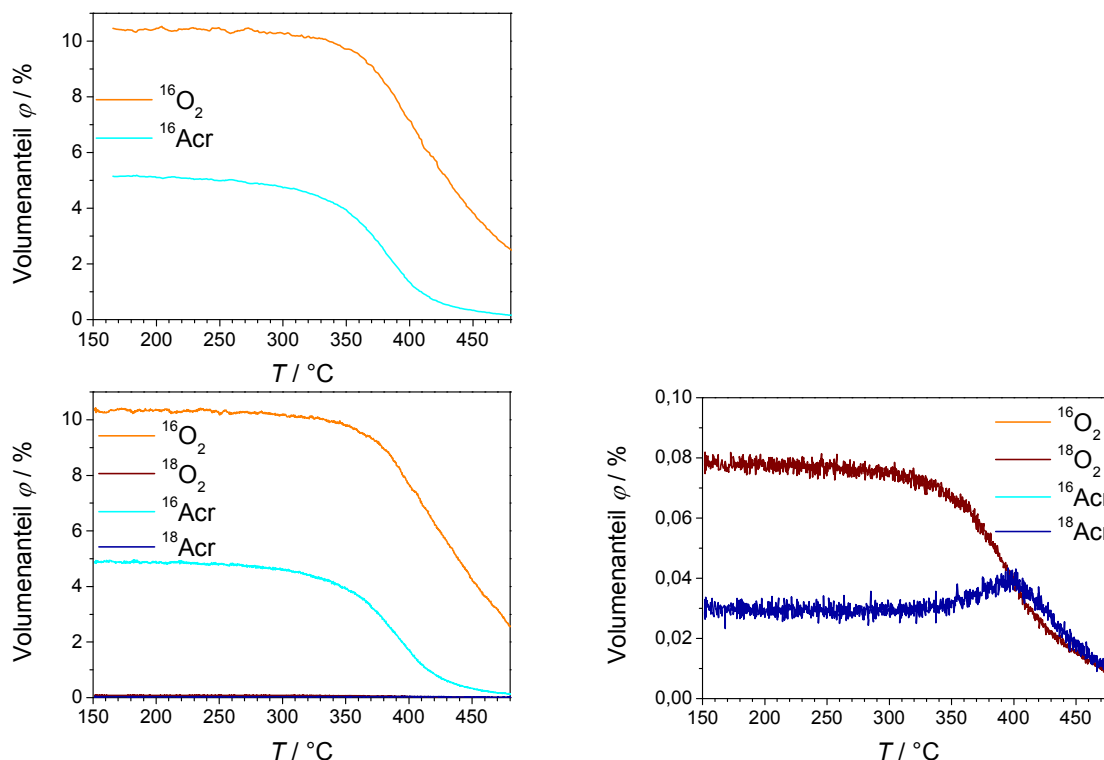


Abbildung 5-7: Gegenüberstellung der Konzentrationsprofile von Acrolein und Sauerstoff aus zwei TPReaktions-Experimenten an 50 mg SG als Funktion der Reaktortemperatur. **Oben** wurde die TPReaktions-Matrix verwendet. **Links unten** wurde die SSITKA-Matrix verwendet, **rechts unten** ist zusätzlich eine vergrößerte Darstellung für sehr geringe Volumenanteile gezeigt.

Im Experiment wird $^{18}\text{O}_2$ mit ca. 0,075 Vol.-% in einem äußerst geringfügigen Maße beobachtet. Der Messwert nimmt ab 350 °C weiter ab und sinkt bei 480 °C auf einen Wert von 0,009 Vol.-%. Es ist zu beachten, dass $^{18}\text{O}_2$ als natürlich vorkommendes Sauerstoffisotop auch im verwendeten $^{16}\text{O}_2$ enthalten ist, jedoch ist der Anteil an ^{18}O mit 0,2 Atom-% ausgesprochen klein [Hol1995]. Für ^{18}Acr erhält man einen Untergrund von 0,03 Vol.-% der bei 400 °C, also im Bereich des Acrylsäure-Ausbeutemaximums, ebenfalls ein Maximum durchläuft und anschließend abfällt. Für die Volumenanteile der Acrylsäure erhält man die in Abbildung 5-8 dargestellten Verläufe. $^{1618}\text{Acrylsäure}$ wird zu Beginn der Rampe nicht detektiert. Es zeigt sich ein ^{1618}Acs -Maximum von 0,05 Vol.-% erst bei einer Temperatur von 420 °C gemeinsam mit dem allgemeinen Acrylsäuremaximum. ^{1818}Acs zeigt einen analogen Verlauf, wenngleich das Maximum mit 0,003 Vol.-% bedeutend geringer ausfällt. Für Kohlendioxid erhält man die in Abbildung 5-9 abgebildeten Volumenanteile. Es ergeben sich für $^{1618}\text{CO}_2$ bzw. C^{18}O_2 analoge Verläufe wie sie für die ^{18}O -Isotopologe der Acrylsäure beobachtbar sind. $^{1818}\text{CO}_2$ weist mit 0,001 Vol.-% eine deutlich geringere Maximalkonzentration auf als $^{1618}\text{CO}_2$ mit 0,055 Vol.-%.

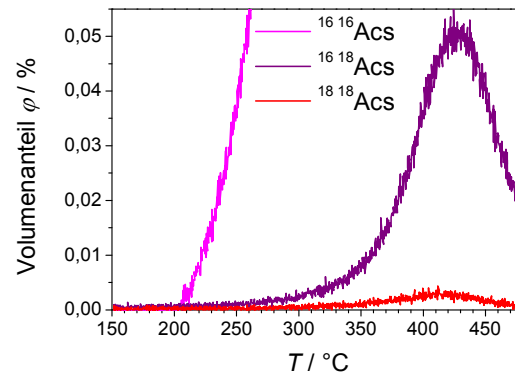
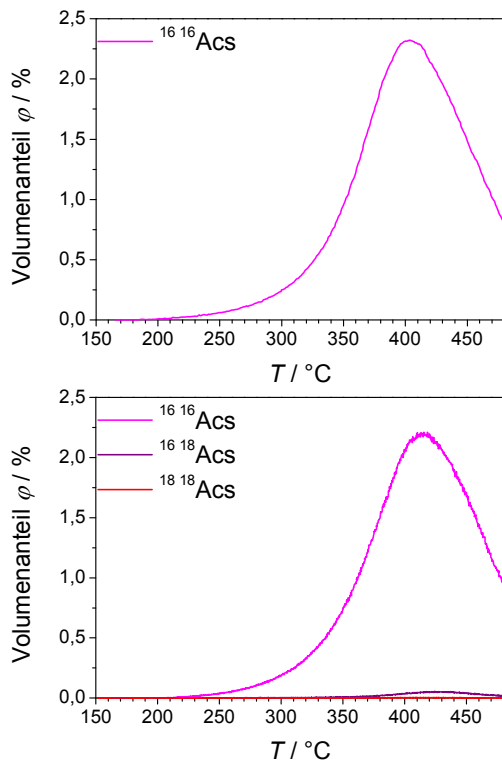


Abbildung 5-8: Gegenüberstellung der Konzentrationsprofile von Acrylsäure aus zwei TPReaktions-Experimenten an 50 mg SG als Funktion der Reaktortemperatur. **Oben** wurde die TPReaktions-Matrix verwendet. **Unten links** wurde die SSITKA-Matrix verwendet, **unten rechts** ist zusätzlich eine vergrößerte Darstellung gegeben.

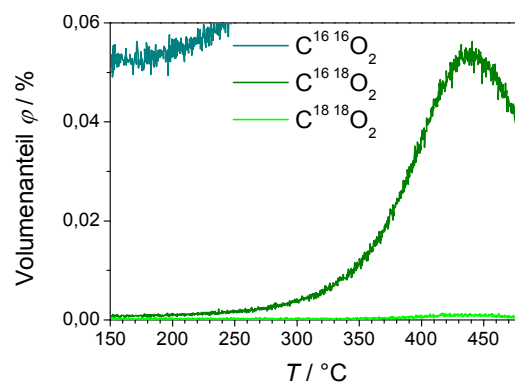
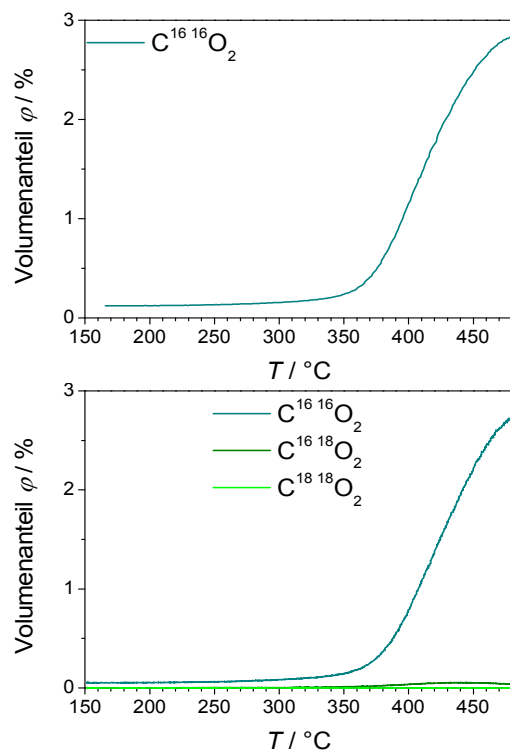


Abbildung 5-9: Gegenüberstellung der Konzentrationsprofile von CO_2 aus zwei TPReaktions-Experimenten an 50 mg SG als Funktion der Reaktortemperatur. **Oben** wurde die TPReaktions-Matrix verwendet. **Links unten** wurde die SSITKA-Matrix verwendet, **rechts unten** hingegen ist eine vergrößerte Darstellung gegeben.

Für die Volumenanteile von Wasser und CO erhält man die in Abbildung 5-10 abgebildeten Verläufe. H_2^{18}O und C^{18}O werden zu Beginn der Rampe nicht detektiert. Ab 370 °C beobachtet man bis zum Rampenende einen Anstieg auf ca. 0,4 Vol.-% C^{18}O bzw. 0,04 Vol.-% H_2^{18}O .

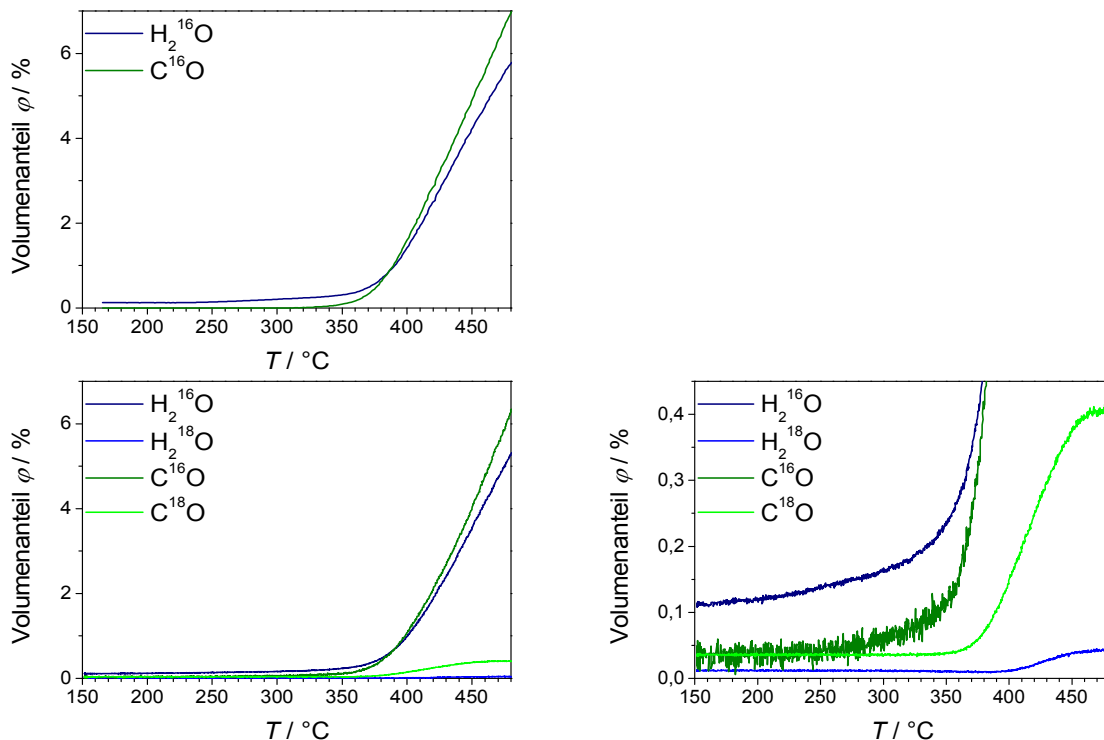


Abbildung 5-10: Gegenüberstellung der Konzentrationsprofile von CO und Wasser aus zwei TPReaktions-Experimenten an 50 mg SG als Funktion der Reaktortemperatur. **Oben** wurde die TPReaktions-Matrix verwendet. **Unten links** wurde die SSITKA-Matrix verwendet, **untern rechts** ist eine vergrößerte Darstellung gegeben.

Es konnte gezeigt werden, dass die aufgestellte SSITKA-Matrix im direkten Vergleich mit einer TPReaktions-Matrix innerhalb eines TPReaktions-Experiments die auftretenden Konzentrationsverläufe qualitativ und quantitativ wiedergibt. Die Messung auf Basis der SSITKA-Matrix unterliegt aufgrund der reduzierten Messzeit D_{well} je Kanal (100 ms; TPReaktions-Matrix: 500 ms) einem stärkeren Rauschen. Die im Experiment gemessenen Volumenanteile an fiktiven ^{18}O -markierten Komponenten liegen, von C^{18}O mit 0,4 Vol.-% abgesehen, in keinem Fall über 0,075 Vol.-%. Die ermittelten „Falsch“-Volumenanteile sind im Vergleich mit den unmarkierten Komponenten mindestens um den Faktor 10, in einigen Fällen sogar um den Faktor 100 kleiner. Damit kann ausgeschlossen werden, dass regulär bei der Umsetzung von Acrolein auftretende Produkte in nennenswertem Maße den ^{18}O -markierten Komponenten zugeordnet werden.

6 Versuchsdurchführung und Auswertung

Beginnend mit den verwendeten Materialien soll nachfolgend die Durchführung der verschiedenen Katalysatorpräparationen erläutert werden. Daran schließt sich eine Beschreibung der angewendeten Festkörpercharakterisierungs- sowie der kinetischen Untersuchungsmethoden an. Mit einer Erläuterung der Auswertung der generierten kinetischen Daten schließt dieses Kapitel ab.

6.1 Verwendete Materialien

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche werden die folgenden in Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2 aufgelisteten Stoffe verwendet.

Tabelle 6-1: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Formel	weitere Angaben	Bezugsquelle
Acrolein	CH_2CHCOH	95 %, 3 % Wasser, 0,2 % Hydrochinon	Fluka
Acrylsäure	CH_2CHCOOH	$72,06 \text{ g mol}^{-1}$	BASF SE
Ammonium-heptamolybdat	$\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1236 g mol^{-1}	Acros
Ammonium-metavanadat	$\text{H}_4\text{NO}_3\text{V}$	117 g mol^{-1}	Acros
Ammonium-metawolframat	$\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12} + \sim 18\text{H}_2\text{O}$	3280 g mol^{-1}	Acros
H_2^{18}O	H_2^{18}O	>97 Atom-%	Sigma Aldrich
Molsieb	$\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O})$	4 Å	Acros
Natriumbisulfit	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	$190,1 \text{ g mol}^{-1}$	Fluka
Oxalsäure	$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	90 g mol^{-1}	Chemikalienausgabe FB Chemie, TU-Darmstadt
Phenothiazin	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NHS}$	$199,3 \text{ g mol}^{-1}$	Merck-Suchard
Platinkatalysator auf Al_2O_3	0,5 Massen % Pt auf 5/64" Al_2O_3 -Kugeln	P/N: 017-42801	Shimadzu Corp.
Salpetersäure	HNO_3	konzentriert.	Fluka
Vanadylsulfat-Hydrat	$\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$181,02 \text{ g mol}^{-1}$	Fischer
VE-Wasser	H_2O	$18,02 \text{ g mol}^{-1}$	Entsalzungsanlage FB Chemie, TU Darmstadt

Tabelle 6-2: Verwendete Gase.

Gas	Formel	Reinheit	Hersteller
Helium	He	4.6	Westfalen AG
Prüfgas CO	CO in He Gasmischung	4,00 Vol.-% ($\pm 2,0$ % rel.)	Westfalen AG
Prüfgas CO ₂	CO ₂ in He Gasmischung	4,03 Vol.-% ($\pm 2,0$ % rel.)	Westfalen AG
Sauerstoff	O ₂	4.5	Messer Griesheim
Sauerstoff ¹⁸ O ₂	¹⁸ O ₂	>99 Atom-%	Isotec Inc.
Wasserstoff	H ₂	5.0	Westfalen AG

6.2 Katalysatorpräparation

6.2.1 Sprühtrocknung

Die Grundlagen dieser Präparationsmethode, was verwendete Apparate und Präparationsvorschrift anbelangt, wurden im Rahmen der Dissertation von Kunert ausgearbeitet [Kun2004]. Einige Details wurden an den verwendeten Anlagen verändert, weshalb im Folgenden alle als wichtig erachteten Details der Katalysatorpräparation aufgeführt werden. Es wird ein Mischoxidkatalysatorsystem auf Basis von Molybdän, Vanadium und Wolfram hergestellt. Für die Herstellung des Precursors wird von den wasserlöslichen Ammoniummetallaten ausgegangen.

Tabelle 6-3: Experimentelle Einwaagen für die Präparation eines sprühgetrockneten Katalysators (Probenbezeichnung SG) mit der formalen Stöchiometrie Mo₈V₂W_{1,5}O_x.

SG	Komponente	Einwaage / g
	Ammoniumheptamolybdat	41,998
	Ammoniummetavanadat	6,956
	Ammoniummetawolframat	11,047

Die aus Tabelle 6-3 zu entnehmenden Mengen der jeweiligen Ammoniummetallate werden in einem Dreihals-Rundkolben mit Rückflusskühler vorgelegt und in 1,5 L VE-Wasser (250 mL je 10 g Salz) unter Erwärmen und stetigem Rühren gelöst. Der pH-Wert wird nach vollständigem Lösen der Salze mittels Indikatorstreifen (E. Merck, Darmstadt) überprüft und durch Zugabe von 5 mL konzentrierter Salpetersäure auf einen Wert von 5 korrigiert. Anschließend wird unter Rückfluss über eine Zeitdauer von 90 Minuten gekocht. Die gelborangefarbene, klare Lösung wird nach dem Abkühlen in der in Kapitel 5.1 beschriebenen Sprühtrocknungsapparatur getrocknet. Es wird eine Trocknungslufttemperatur von 270 °C

verwendet. Bei allen präparierten Katalysatoren wird für die Versprühung eine Zweistoffdüse mit 0,7 mm Düsendurchmesser verwendet, die mit einem Flüssigvolumenstrom von 12 mL min^{-1} und 6 bar Druckluft betrieben wird. Um sicherzustellen, dass die gesamte Anlage ausreichend aufgewärmt ist und eine Kondensation vermieden wird, wird mit der Förderung von Flüssigkeit erst begonnen, wenn zwischen Trockenturm und Zyklon eine Temperatur von etwa 90°C erreicht ist. Anschließend wird in einer ca. 1,5 h andauernden Vorlaufphase VE-Wasser mit 12 mL min^{-1} gefördert, bis in der Anlage ein stationäres Temperaturniveau erreicht ist. Dann erfolgt der Wechsel auf die Precursorlösung. Nach Verbrauch der Lösung werden Gebläse und Pumpe abgestellt und das Precursorpulver entnommen. Für die Kalzinierung wird der in der Arbeit von Kunert beschriebene Ofenaufbau mit Drehrohr verwendet. Die Kalzinierung erfolgt unter einem Stickstoffstrom von 100 mL min^{-1} . Das Temperaturprogramm entspricht den Angaben von Kunert [Kun2003]. Die verwendete Programmfolge ist im Anhang aufgeführt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Katalysator entnommen, im Mörser zerrieben und ohne weitere Behandlung für die kinetischen Untersuchungen verwendet. Die derart hergestellte Probe trägt im Folgenden die Bezeichnung **SG**.

6.2.2 Hydrothermale Präparation

Für die hydrothermale Präparation wird der in Kapitel 5.2 beschriebene Hydrothermalreaktor verwendet. Folgende in Tabelle 6-4 aufgeführten Einwaagen werden verwendet. Die Molybdat- und Vanadatsalze werden in 120 mL Wasser vorgelegt und 30 min bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst (Lösung A). Anschließend wird Lösung B, bestehend aus Vanadylsulfat-Hydrat in 120 mL Wasser, langsam hinzuge tropft und weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich eine dunkel gefärbte Suspension.

Tabelle 6-4: Experimentelle Einwaagen für die hydrothermale Präparation eines Katalysators (Probenbezeichnung HT) mit der formalen Stöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$.

HT	Komponente	Einwaage / g	
	Ammoniumheptamolybdat	10,00	Lösung A
	Ammoniummetawolframat	2,90	
	Vanadylsulfat-Hydrat	3,69	Lösung B

Die Reaktionsmischung wird mit verdünnter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2,2 eingestellt und anschließend in den Autoklav überführt. Unter Rühren wird mit 5 K min^{-1} auf 175°C aufgeheizt und die Temperatur über einen Zeitraum von 24 h aufrechterhalten. Nach

dem Abkühlen wird die Suspension filtriert, der Rückstand in 120 mL wässriger Oxalsäure-Lösung ($0,4 \text{ mol L}^{-1}$) resuspendiert und für eine Stunde bei 80-90 °C gerührt. Anschließend wird erneut filtriert und der abgetrennte Katalysator im Trockenschrank bei 80 °C über Nacht getrocknet. Das trockene Mischoxid wird im Mörser zerrieben und weitere 2 h unter Stickstoff (90 NmL min^{-1}) in der in Kapitel 6.2.1 beschriebenen Kalzinierstation kalziniert. Hierbei wird mit 2 K min^{-1} bis 500 °C aufgeheizt und diese Temperatur weitere 120 min gehalten. Die derart hergestellte Katalysatorprobe wird im Folgenden mit **HT** bezeichnet.

6.2.3 Hydrothermale Nachbehandlung

Für die hydrothermale Nachbehandlung des sprühgetrockneten Katalysators wird der gemäß 6.2.1 hergestellte und kalzinierte Katalysator herangezogen. 10 g des Katalysatormaterials werden mit 150 mL VE-Wasser im Autoklaven vorgelegt und über einen Zeitraum von 24 h unter Rühren auf 175 °C gehalten. Nach dem Abkühlen der Suspension wird der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt (Beckmann, Typ J2/21, Rotor JA 14, 5000 rpm, 10750 g, 10 min). Die Zentrifugation wird am Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie durchgeführt. Das abgetrennte feuchte Katalysatorsediment wird für 120 min bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet und im Mörser zerrieben. Die Ausbeute beträgt 9,04 g bzw. 90 % des eingesetzten Feststoffs. Das derart präparierte Material wird ohne weitere Behandlung für die durchgeführten Untersuchungen verwendet. Die Probe wird im Folgenden mit **HTNB** bezeichnet.

6.3 Katalysatorcharakterisierung

6.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Katalysatormorphologie wird am Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt durchgeführt. Verwendet wird ein Gerät des Typs DSM 962 mit EDX-Einrichtung (Carl Zeiss, Oberkochen). Es werden handelsübliche Aluminiumprobenteller mit leitfähigem Klebepad benutzt, auf welche die Probe durch Eindringen des Tellers in das Katalysatorpulver aufgebracht wird. Ein zusätzliches Besputtern wird nicht durchgeführt. Es werden Arbeitsabstände von 15-20 mm, ein Strahlstrom von $70\text{ }\mu\text{A}$ und eine Beschleunigungsspannung von 20 kV verwendet. Zusätzlich wird die Zusammensetzung von allen Proben mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie (EDX-Analyse) am Rasterelektronenmikroskop ermittelt. Hierbei macht man sich zunutze, dass der Elektronenstrahl beim Auftreffen auf die Probe neben Bremsstrahlung auch ein elementspezifisches Röntgenspektrum erzeugt. Anhand der auftretenden Linien im Spektrum und deren Intensität ist die Identifizierung und Quantifizierung von Elementen mit Massenzahlen >10 u möglich.

6.3.2 ICP-OES

Die Analyse der Katalysatorstöchiometrie wird durch optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma am Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt durchgeführt. Es wird ein Gerät des Typs ICP Optima 3000 (Perkin Elmer, Rodgau) verwendet. Für die Überführung der oxidischen Katalysatoren werden je 20 mg Katalysatorprobe mit 20 mL 1 M Natronlauge versetzt und unter Rühren und Erwärmen gelöst. Die erhaltene, klare Lösung wird für die ICP-OES Messung im Anschluss noch mit Wasser im Verhältnis 1:100 verdünnt.

6.3.3 Stickstoffphysisorption

Die spezifischen Oberflächen der präparierten Katalysatoren werden durch Stickstoffphysisorptionsmessungen nach der BET-Methode am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie der TU Darmstadt ermittelt [Bru1938]. Verwendet wird ein Gerät des Typs AUTOSORB 3B (Quantachrome GmbH & Co. KG, Odelzhausen), wobei Probeneinwaagen im Bereich von ca. 0,5 bis 1 g verwendet werden. Die Proben werden unter Vakuum 18 h auf 250 °C erhitzt und anschließend mit Helium gespült.

6.3.4 Röntgenbeugung

Für die Untersuchung der Festkörperstruktur der Katalysatorproben werden Röntgenbeugungsexperimente am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie der TU Darmstadt durchgeführt. Es wird ein Gerät des Typs StadP (Stoe & Cie, Darmstadt) mit Ge[111]-Monochromator, Dectris Mythen 1 K Detektor und ebenem Probenträger verwendet. Als Probenträger dient Klebefolie. Die Beugungsexperimente werden in Transmissionsgeometrie mit Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) durchgeführt.

6.4 Temperaturprogrammierte Experimente

6.4.1 Temperaturprogrammierte Reaktionen

Für die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten kinetischen Untersuchungen werden temperaturprogrammierte Versuche unter Reaktionsgas durchgeführt. Für solche, im Folgenden als TPReaktions-Experimente bezeichneten Versuchen, werden üblicherweise 50 mg des zu untersuchenden Katalysators zwischen Quarzglaswollepfropfen im U-Rohr-Reaktor fixiert und in die in Kapitel 5.3 beschriebene Kinetikapparatur eingebaut. Bei abweichenden Einwaagen bis 200 mg wird analog verfahren. Der Gesamtvolumenstrom des Reaktorfeeds beträgt bei allen Versuchen 20 NmL min^{-1} . Der Temperaturverlauf des TPReaktions-Experiments kann Abbildung 6-1 entnommen werden.

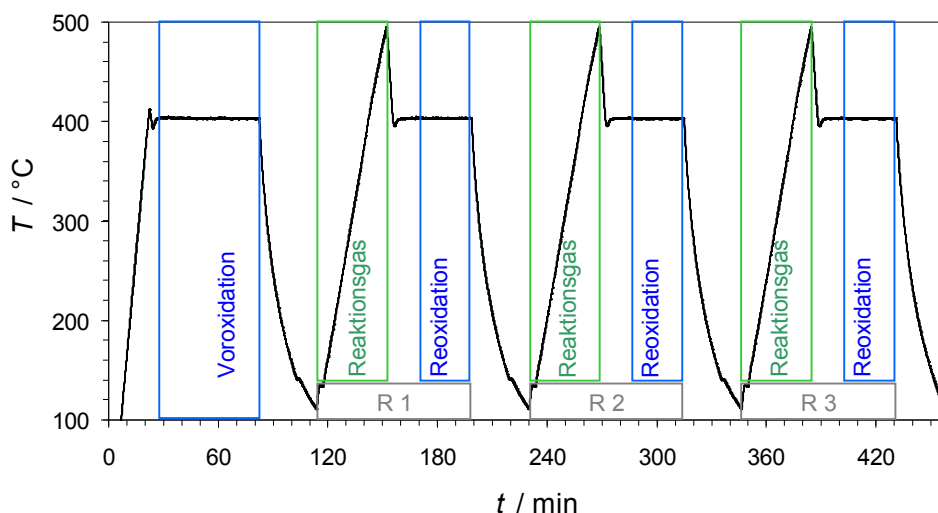


Abbildung 6-1: Temperaturverlauf eines vollständigen TPReaktions-Experimentes. Blau markiert sind Oxidationsphasen (10 Vol.-% O $_2$), grün hervorgehoben sind Reaktionsgasphasen (10 Vol.-% O $_2$, 5 Vol.-% Acr).

Um einen reproduzierbaren Ausgangszustand des Katalysatormaterials sicher zu stellen wird die Probe einer oxidativen Vorbehandlung unterworfen. Hierfür wird diese unter Helium bis

auf 400 °C aufgeheizt und für 60 min mit 10 Vol.-% Sauerstoff oxidiert. Nach Abkühlung unter Inertgas bis auf ca. 140 °C schließt sich eine zehnminütige Vorlaufphase an, gefolgt von der eigentlichen temperaturprogrammierten Reaktion mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ bis zu einer Temperatur von 480 °C. Vorlaufphase und Temperaturrampe laufen unter Reaktionsgas, bestehend aus 5 Vol.-% Acrolein und 10 Vol.-% Sauerstoff sowie Helium, ab. Anschließend erfolgt nach einer kurzen Spülphase mit Helium die Reoxidation bei 400 °C über einen Zeitraum von 30 min mit einem Feed aus 10 Vol.-% Sauerstoff. Nach Abkühlen des Reaktors auf etwa 120 °C ist der Zyklus (R1) abgeschlossen. Um Prozesse wie Aktivierung, Desaktivierung und Alterung erfassen zu können, werden in einem TPReaktions-Experiment drei solcher Zyklen in direkter Folge durchfahren.

Um den Einfluss von Wasser im Feed auf die Performance der Katalysatoren zu untersuchen, werden TPReaktions-Experimente in Gegenwart von Wasser durchgeführt. Hierbei wird ein Feed aus 10 Vol.-% Sauerstoff, 5 Vol.-% Acrolein und 7,5 Vol.-% Wasser in Helium bei einem Gesamtstrom von 20 NmL min⁻¹ verwendet. Das Wasser wird über den in Kapitel 5.3.1.3 beschriebenen Generator erzeugt. Der restliche Versuchsablauf ist vollständig analog mit den oben gemachten Angaben.

6.4.2 Temperaturprogrammierte Zyklen

Im Rahmen der im vorangegangenen Kapitel erläuterten TPReaktions-Experimente werden nur Heizraten mit positiver Steigung angewendet. Um ausschließen zu können, dass die Performance nicht von der direkten Vorgeschichte des Katalysators beeinflusst wird, sollen TPZyklus-Experimente durchgeführt werden. Hierfür wird nach einer positiven Rampe unter Reaktionsgas in direkter Folge eine weitere Rampe mit identischer, jedoch negativer Steigung durchgeführt. Die gesonderte Oxidationsphase nach einer positiven Rampe entfällt. Der Vergleich der Umsatz-, Ausbeute- und Selektivitätskurven als Funktion der Reaktortemperatur liefert einen Hinweis auf das Vorliegen bzw. die Ausprägung einer möglichen Hysterese. Um eine Aussage über die Reproduzierbarkeit zu erhalten, werden Zyklen aus positiver und negativer Rampe dreimal hintereinander ausgeführt.

Für die Durchführung wird ein bereits eingefahrener Katalysator verwendet, der im Vorfeld ein vollständiges TPReaktions-Experiment (Voroxidation und drei TPReaktions-Zyklen, siehe Kapitel 6.4.1) durchlaufen hat. Unter Reaktionsgas (10 Vol.-% O₂, 5 Vol.-% Acrolein Rest Helium, Gesamtfluss 20 NmL min⁻¹) wird der Reaktor auf 130 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 20 min gehalten. Nach Ablauf dieser Spülphase beginnt mit der positiven Rampe von +10 K min⁻¹ die erste Hälfte des ersten Zyklus. Die positive Rampe endet mit

480 °C und geht direkt in die negative Rampe mit -10 K min^{-1} über. Mit Erreichen der Ausgangstemperatur von 130 °C ist ein vollständiger Zyklus durchlaufen. Rampen mit negativer Heizrate sind mit der beschriebenen Computersteuerung der Kinetikapparatur (siehe Kapitel 5.3) nicht realisierbar. Die Steuerung des Ofens erfolgt hier über einen externen Eurotherm-Laborregler. Das verwendete Steuerungsprogramm kann dem Anhang entnommen werden. Ein vollständiges TPZyklus-Experiment umfasst drei solcher Zyklen unter Reaktionsgas. Das vollständige Temperaturprofil eines derartigen Experiments kann Abbildung 6-2 entnommen werden.

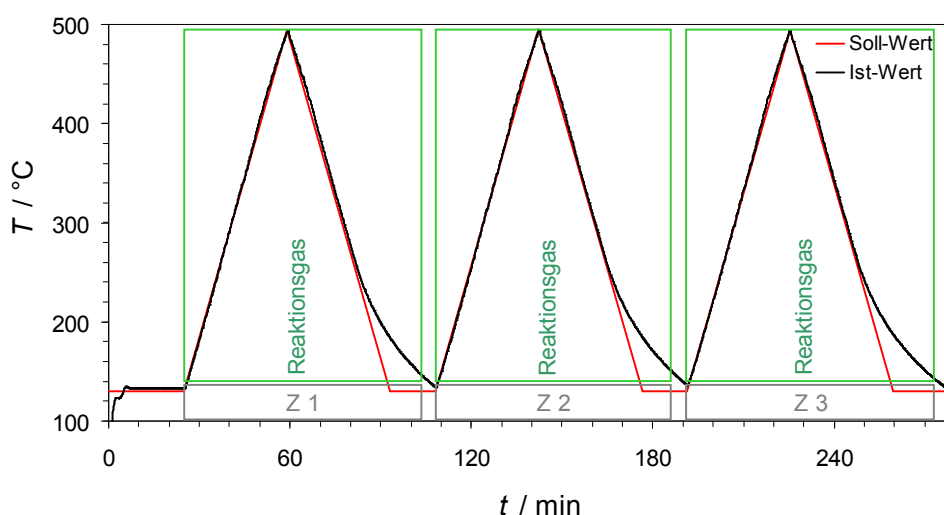


Abbildung 6-2: Ist- und Soll-Wert der Reaktortemperatur während eines TPZyklus-Experiments. Die einzelnen Zyklen sind mit Z1–Z3 kenntlich gemacht. Während der negativen Heizrate kann unterhalb von ca. 250 °C die Linearität der Rampe nicht weiter aufrechterhalten werden.

Bei Vergleich der Kurvenformen von positiver und negativer Rampe fällt auf, dass es im Falle der negativen Rampe zu einer Abweichung vom linearen Kurvenverlauf bei Unterschreitung einer Reaktortemperatur von ca. 250 °C kommt. Die Ursache hierfür ist in der maximalen freien Abkühlrate des Ofenaufbaus zu suchen, die ab dieser Temperatur die geforderte Steigung von -10 K min^{-1} unterschreitet. Bei der Auswertung der TPZyklus-Experimente ist der systematische Fehler bei der Temperaturzuordnung der massenspektrometrisch erzeugten Konzentrationsverläufe zu berücksichtigen (siehe auch Kapitel 5.3).

Um den Einfluss von zusätzlichem Wasser im Feed auf die Performance der Katalysatoren zu untersuchen, werden auch TPZyklus-Experimente in Gegenwart von Wasser durchgeführt. Hierfür wird ein Feed bestehend aus 10 Vol.-% Sauerstoff, 5 Vol.-% Acrolein und 7,5 Vol.-% Wasser in Helium bei einem Gesamtstrom von 20 NmL min^{-1} verwendet. Das Wasser wird über den in Kapitel 5.3.1.3 beschriebenen Generator erzeugt. Der restliche Versuchsablauf ist vollständig analog mit den oben genannten Angaben.

6.4.3 Datenerhebung

6.4.3.1 Umsatz, Selektivität und Ausbeute

Die betrachteten Reaktionen der Partial- und Totaloxidation sind nicht volumenkonstant. Die resultierenden Veränderungen des Gesamteingangs- und Ausgangsvolumenstroms am Reaktor müssen berücksichtigt werden. Das Verhältnis aus Eingangs- und Ausgangs-Gesamtvolumenstrom sei als Volumenkorrekturfaktor F definiert:

Gleichung 6-1
$$F = \frac{\dot{V}_{ges}^{aus}}{\dot{V}_{ges}^{ein}}$$

mit: $\dot{V}_{ges}^{ein} = \text{Gesamtvolumenstrom am Reaktoreingang}$

$\dot{V}_{ges}^{aus} = \text{Gesamtvolumenstrom am Rektorausgang}$

Der im Gasstrom vorhandene Volumenstrom an Helium ist von der Reaktion nicht betroffen und stellt eine konstante Größe über das Experiment dar. Damit ergibt sich für den Volumenkorrekturfaktor:

Gleichung 6-2
$$\begin{aligned} \dot{V}_{He}^{ein} &= \dot{V}_{He}^{aus} = \dot{V}_{He} \\ \dot{V}_{He} &= \varphi_{He}^{ein} \cdot \dot{V}_{ges}^{ein} \quad \text{bzw.} \quad \dot{V}_{He} = \varphi_{He}^{aus} \cdot \dot{V}_{ges}^{aus} \\ \frac{\dot{V}_{He}}{\varphi_{He}^{ein}} &= \dot{V}_{ges}^{ein} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\dot{V}_{He}}{\varphi_{He}^{aus}} = \dot{V}_{ges}^{aus} \\ F &= \frac{\dot{V}_{ges}^{aus}}{\dot{V}_{ges}^{ein}} = \frac{\varphi_{He}^{ein}}{\varphi_{He}^{aus}} \end{aligned}$$

mit: $\varphi_m^{ein} = \text{Volumenanteil der Komponente } m \text{ im Eingangsstrom}$

$\varphi_m^{aus} = \text{Volumenanteil der Komponente } m \text{ im Ausgangsstrom}$

Für die Kenngrößen Umsatz an Acrolein (U_{Acr}) und Ausbeute an Acrylsäure (A_{Acs}) gelten unter Annahme idealen Gasverhaltens und unter Berücksichtigung des Volumenkorrekturfaktors die folgenden Beziehungen:

Gleichung 6-3
$$U_{Acr} = 1 - \frac{\varphi_{Acr}^{aus}}{\varphi_{Acr}^{ein}} \cdot F$$

Gleichung 6-4
$$A_{Acs} = \frac{\varphi_{Acs}^{aus} \cdot F - \varphi_{Acs}^{ein}}{\varphi_{Acr}^{ein}}$$

Alle benötigten Volumenanteile werden massenspektrometrisch nach der in Kapitel 5.3.2 geschilderten Weise erhoben. Die Volumenanteile φ_{Acr}^{ein} , φ_{Acs}^{ein} , φ_{CO}^{ein} , $\varphi_{CO_2}^{ein}$ und φ_{He}^{ein} am Reaktoreingang werden im Rahmen der TPReaktions-Experimente über die ersten 20

Messwerte im Temperaturfenster von 140 bis 160 °C arithmetisch gemittelt. In diesem Temperaturbereich tritt weder Selektiv- noch Totaloxidation auf. Die erhaltenen Durchschnittswerte werden als φ_m^{ein} der jeweiligen Komponente verwendet. Für die produktbezogene Selektivität zu Acrylsäure gilt die in Gleichung 6-5 gezeigte Beziehung.

$$\text{Gleichung 6-5} \quad S_{Acs} = \frac{\varphi_{Acs}^{aus} - \varphi_{Acs}^{ein}}{(\varphi_{Acs}^{aus} - \varphi_{Acs}^{ein}) + \frac{1}{3}(\varphi_{CO_2}^{aus} - \varphi_{CO_2}^{ein}) + \frac{1}{3}(\varphi_{CO}^{aus} - \varphi_{CO}^{ein})}$$

Analog lassen sich die Selektivitäten zu CO₂ und CO definieren:

$$\text{Gleichung 6-6} \quad S_{CO_2} = \frac{\varphi_{CO_2}^{aus} - \varphi_{CO_2}^{ein}}{3(\varphi_{Acs}^{aus} - \varphi_{Acs}^{ein}) + (\varphi_{CO_2}^{aus} - \varphi_{CO_2}^{ein}) + (\varphi_{CO}^{aus} - \varphi_{CO}^{ein})}$$

$$\text{Gleichung 6-7} \quad S_{CO} = \frac{\varphi_{CO}^{aus} - \varphi_{CO}^{ein}}{3(\varphi_{Acs}^{aus} - \varphi_{Acs}^{ein}) + (\varphi_{CO_2}^{aus} - \varphi_{CO_2}^{ein}) + (\varphi_{CO}^{aus} - \varphi_{CO}^{ein})}$$

Um weiterhin Schwankungen der genannten Kenngrößen zu dämpfen, wird für die Auftragungen ein gewichteter gleitender Mittelwert über elf Messwerte verwendet. Folgender Algorithmus findet hierbei Anwendung:

$$\text{Gleichung 6-8} \quad S_n = \frac{1}{6} \cdot \left(0,1 \cdot (S_{n+5} + S_{n-5}) + 0,2 \cdot (S_{n+4} + S_{n-4}) + 0,5 \cdot (S_{n+3} + S_{n-3}) \right. \\ \left. + 0,8 \cdot (S_{n+2} + S_{n-2}) + 0,9 \cdot (S_{n+1} + S_{n-1}) + S_n \right)$$

mit: $S_n = n\text{-ter Messwert}$

6.4.3.2 Elementbilanzen

Um die Qualität der Messung beurteilen zu können werden die Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffströme über den Reaktor bilanziert. Beginnend mit Sauerstoff muss die Summe aller in den Reaktor eingespeister Volumenanteile möglicher sauerstoffhaltiger Komponenten (Acrolein, Acrylsäure, H₂O, O₂, CO, CO₂) multipliziert mit dem jeweiligen stöchiometrischen Index des Sauerstoffs gleich der Summe aller den Reaktor verlassenden sauerstoffhaltigen Komponenten (Acrolein, Acrylsäure, H₂O, O₂, CO, CO₂) multipliziert mit dem entsprechenden stöchiometrischen Index des Sauerstoffs sein. Unter Berücksichtigung des Volumenkorrekturfaktors F gilt für das Verhältnis zwischen Eingangs- und Ausgangssumme:

$$\text{Gleichung 6-9} \quad EB_O = \frac{F \cdot (\varphi_{Acr}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{Acs}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{O_2}^{aus} + \varphi_{H_2O}^{aus} + \varphi_{CO}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{CO_2}^{aus})}{\varphi_{Acr}^{ein} + 2 \cdot \varphi_{Acs}^{ein} + 2 \cdot \varphi_{O_2}^{ein} + \varphi_{H_2O}^{ein} + \varphi_{CO}^{ein} + 2 \cdot \varphi_{CO_2}^{ein}}$$

In Analogie zum Sauerstoff kann auch über Kohlenstoff und Wasserstoff bilanziert werden. Man erhält:

$$\text{Gleichung 6-10} \quad EB_C = \frac{F \cdot (3 \cdot \varphi_{Acr}^{aus} + 3 \cdot \varphi_{Acs}^{aus} + \varphi_{CO}^{aus} + \varphi_{CO_2}^{aus})}{3 \cdot \varphi_{Acr}^{ein} + 3 \cdot \varphi_{Acs}^{ein} + \varphi_{CO}^{ein} + \varphi_{CO_2}^{ein}}$$

$$\text{Gleichung 6-11} \quad EB_H = \frac{F \cdot (4 \cdot \varphi_{Acr}^{aus} + 4 \cdot \varphi_{Acs}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{H_2O}^{aus} + 2 \cdot \varphi_{H_2}^{aus})}{4 \cdot \varphi_{Acr}^{ein} + 4 \cdot \varphi_{Acs}^{ein} + 2 \cdot \varphi_{H_2O}^{ein} + 2 \cdot \varphi_{H_2}^{ein}}$$

Größere Abweichungen sind Indizien für eine fehlerhafte Kalibrierung, das Auftreten von unberücksichtigten Komponenten im Gasstrom oder die Verkokung des Probenmaterials.

6.5 SSITKA

Das Akronym SSITKA steht für *steady state isotopic transient kinetic analysis*. Es handelt sich hierbei um eine Isotopenaustauschmethode, bei der unter stationärer und isothermer Betriebsweise eines katalytischen Systems eine Komponente im Feed gegen ihr isotopenmarkiertes Äquivalent sprunghaft ausgetauscht wird. Im hier angewendeten Fall wird $^{16}\text{O}_2$ gegen einen äquivalenten Strom an $^{18}\text{O}_2$ ausgetauscht und die Antwort des Systems beobachtet. Die Kinetik der Reaktion wird während des Experiments nicht beeinflusst, da die Zusammensetzung des Feeds konstant bleibt. Als Folge der Dosierung von isotopenmarkiertem Sauerstoff in den Gasstrom wird dieser auch in die Produkte eingebaut. Aus dem ursprünglichen Produktspektrum entsteht ein neues, bei welchem die sauerstofftragenden Produkte und Edukte teilweise markiert vorliegen können. Die Verteilung und die Einbaudynamik des dosierten Sauerstoffisotops erlaubt Rückschlüsse auf verschiedene Reaktionspfade und deren Kinetik. Bei den auftretenden markierten Komponenten unterscheidet man in Isotope, Isotopomere und Isotopologe, für welche die nachfolgenden Definitionen gelten:

Isotope: Elemente, die die gleiche Protonenzahl beinhalten, jedoch unterschiedliche Nukleonenzahl aufweisen, werden gemeinhin als Isotope des jeweiligen Elements bezeichnet. Beispiele sind die Kohlenstoffisotope ^{13}C und ^{12}C sowie die im Rahmen der SSITKA verwendeten Sauerstoffisotope $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$.

Isotopologe: Verbindungen mit gleicher Summenformel und Konstitution, aber verschiedenen molaren Massen, unterscheiden sich hinsichtlich ihrer isotopischen Zusammensetzung. Solche Verbindungen werden nach einer Definition der IUPAC in der englischen Sprache als „Isotopologues“ bzw. im Deutschen als Isotopologe

bezeichnet [Mül1994]. Beispiele für Verbindungen dieser Kategorie sind CH₄, CH₃D und CH₂D₂ aber auch die im Rahmen von SSITKA auftretenden markierten Varianten der Reaktionsprodukte (¹⁶16Acs, ¹⁶18Acs, ¹⁸18Acs, ¹⁶16Acr, ¹⁸16Acr, usw.).

Isotopomere: Als Isotopomere werden Verbindungen gleicher molarer Masse, Summenformel und Konstitution bezeichnet, die sich in der Position des Isotops innerhalb des Moleküls unterscheiden. Es können sowohl Konstitutions- als auch Stereoisomere auftreten [Mül1994, Mos1996]. Beispiele hierfür sind die in Abbildung 6-3 gezeigten Acrylsäureisotopomere.

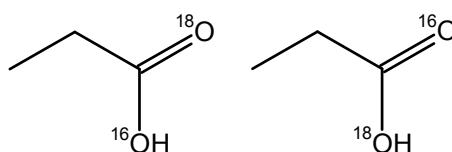


Abbildung 6-3: Die beiden möglichen Konstitutionsisotopomere von ¹⁶18Acs.

Für SSITKA-Experimente werden Proben verwendet, die bereits ein vollständiges, in Abschnitt 6.4.1 erläutertes, TPReaktions-Experiment durchlaufen haben. Die übliche Einwaage an Katalysator beträgt ebenfalls 50 mg, kann aber der jeweiligen Fragestellung angepasst werden. Es wird ein Gesamtstrom an Feed von 20 NmL min⁻¹ verwendet. Der Reaktor wird unter Reaktionsgas (5 Vol.-% Acrolein, 10 Vol.-% Sauerstoff, Rest Helium) auf eine Temperatur von 285 °C aufgeheizt. Diese wird über vier Stunden gehalten.

Der Abgleich der Druckniveaus von ¹⁸O₂-Versorgung und restlicher Reaktionsgasversorgung wird innerhalb dieses Zeitraums durchgeführt. Essentiell für die Durchführung der Verdrängungsexperimente ist eine konstante Dosierung der Volumenströme auch zum Zeitpunkt des Umschaltens zwischen ¹⁶O₂ und ¹⁸O₂. Störend können hier unterschiedliche Druckverluste in Abgas- und Reaktorleitung wirken. Um diese zu kompensieren, ist zur Regulierung in die Abgasleitung ein Nadelventil eingesetzt. Der schematische Aufbau kann Abbildung 6-4 entnommen werden. Die Anpassung des Druckverlusts erfolgt derart, dass der Differenzdruck zwischen beiden Leitungen mittels Nadelventil auf null geregelt wird. Die Messung des Differenzdrucks erfolgt mit einem wassergefüllten U-Rohr-Manometer.

Nach Ablauf einer Zeitspanne von vier Stunden beginnt mit der massenspektrometrischen Datenaufzeichnung die eigentliche Messung. Hierfür wird die in Kapitel 5.3.2.3 beschriebene Matrix für die Konzentrationsbestimmung verwendet. Nach exakt 10 min wird durch Drehen

des Vierwegehahns der $^{16}\text{O}_2$ -Strom sprunghaft durch einen äquivalenten Strom aus $^{18}\text{O}_2$ ersetzt. Nach exakt 10 min wird auf gleiche Weise wieder auf $^{16}\text{O}_2$ zurück gewechselt.

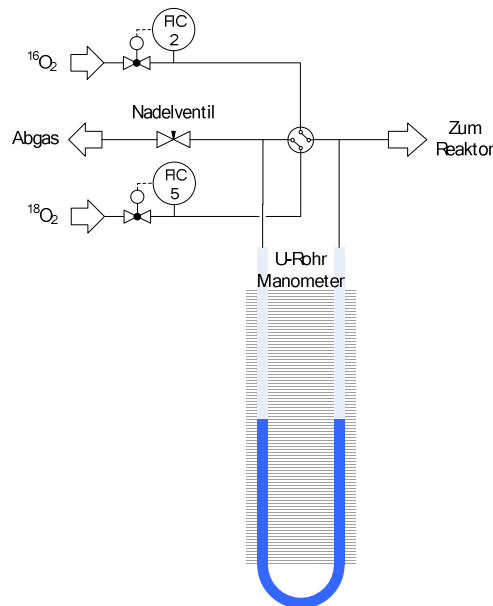


Abbildung 6-4: Detail aus der $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ -Gasversorgung für SSITKA-Experimente. Schematisch dargestellt ist der zum Angleich der unterschiedlichen Druckniveaus verwendete Aufbau mit Nadelventil und U-Rohr Manometer.

Beobachtet wird die Antwort des Katalysatorsystems auf den sprunghaften Wechsel der Sauerstoffisotope in Form der resultierenden Isotopologenkinetik. Die Auswertung der Messwerte erfolgt nach den in Kapitel 6.4.3 beschriebenen Methoden. Nach dem Zurückschalten auf $^{16}\text{O}_2$ wird nach weiteren 10 min die Messung abgeschlossen und eine neue Temperatur eingestellt. Bis zum nachfolgenden SSITKA-Experiment bei nächst höherer Temperatur wird der Katalysator erneut mindestens 40 min bis zur Stationarität eingefahren. Die SSITKA-Experimente werden bei mindestens fünf verschiedenen Temperaturen im Bereich von 285 bis 375 °C durchgeführt.

6.5.1 Isotopologenverhältnis

Aus dem Produktspektrum nach 10 Minuten $^{18}\text{O}_2$ -Begasung, d.h. kurz vor dem Rücksprung auf $^{16}\text{O}_2$, wird das Isotopologenverhältnis als Verhältnis von ^{18}O -markierten zu der Summe aller Isotopologe für eine Komponente bestimmt.

Gleichung 6-12

$$\text{Isotopologenverhältnis} = \frac{\sum {}^{18}\text{O} - \text{Isotopologe}}{\sum \text{Isotopologe}}$$

Ermittelt werden die Verhältnisse für die Isotopologe von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Acrolein und Acrylsäure aus den massenspektrometrisch erhaltenen Volumenanteilen gemäß den in Gleichung 6-13 bis Gleichung 6-17 angegebenen Beziehungen.

Gleichung 6-13
$$IV_{Acr} = \frac{\varphi_{18\text{ }Acr}^{aus}}{\varphi_{16\text{ }Acr}^{aus} + \varphi_{18\text{ }Acr}^{aus}}$$

Gleichung 6-14
$$IV_{Acs} = \frac{0,5 \cdot \varphi_{1618\text{ }Acs}^{aus} + \varphi_{1818\text{ }Acs}^{aus}}{\varphi_{1616\text{ }Acs}^{aus} + \varphi_{1618\text{ }Acs}^{aus} + \varphi_{1818\text{ }Acs}^{aus}}$$

Gleichung 6-15
$$IV_{CO} = \frac{\varphi_{18\text{ }CO}^{aus}}{\varphi_{C^{16}O}^{aus} + \varphi_{C^{18}O}^{aus}}$$

Gleichung 6-16
$$IV_{CO_2} = \frac{0,5 \cdot \varphi_{C^{16}18\text{ }O_2}^{aus} + \varphi_{C^{18}18\text{ }O_2}^{aus}}{\varphi_{C^{16}16\text{ }O_2}^{aus} + \varphi_{C^{16}18\text{ }O_2}^{aus} + \varphi_{C^{18}18\text{ }O_2}^{aus}}$$

Gleichung 6-17
$$IV_{H_2O} = \frac{\varphi_{H_2\text{ }^{18}O}^{aus}}{\varphi_{H_2\text{ }^{16}O}^{aus} + \varphi_{H_2\text{ }^{18}O}^{aus}}$$

Das Isotopologenverhältnis liegt innerhalb des Wertebereichs von 0 bis 1. Ein Wert von 0 resultiert aus einem völligen Fehlen von markierten Komponenten. Würden im Zuge des SSITKA-Experiments ausschließlich markierte Komponenten auftreten, resultierte hieraus ein Wert von 1. Ein Isotopologenverhältnis von 1 wäre für die Totaloxidationsprodukte CO und CO₂ denkbar. Für Acrylsäure hingegen kann, sofern anderweitige Austauschmechanismen mit der Gasphase ausgeschlossen werden können, nur ein maximales Isotopologenverhältnis von 0,5 erreicht werden, da durch das Edukt Acrolein ein unmarkierter Sauerstoff eingebracht wird.

6.5.2 Ausgebaute Sauerstoffmenge

Der Katalysatorbulk stellt einen am Reaktionsgeschehen beteiligten Vorrat an Sauerstoff dar [Kam2007b]. Inwiefern es im Zuge der Reaktion zu einem Austausch von Sauerstoff kommt, kann ebenfalls durch die SSITKA-Messungen abgeschätzt werden. Betrachtet man die Stoffmengenströme an ^{16}O in den Komponenten, die während der $^{18}\text{O}_2$ -Dosierung in den Reaktor eingespeist werden, so gilt:

$$\text{Gleichung 6-18} \quad \dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{ein}} = \dot{V}_{\text{ein}} \cdot \varphi_{^{16}\text{Acr}}^{\text{ein}} \cdot \frac{p}{RT}$$

mit: $p = \text{Druck, } 10^5 \text{ Pa}$

$T = \text{Temperatur, } 293 \text{ K}$

$R = \text{universelle Gaskonstante, } 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Der in den Reaktor eingespeiste Volumenstrom und die Volumenanteile an Acrolein sind bekannt. Für die den Reaktor verlassenden Stoffmengenströme gilt unter Berücksichtigung aller auftretenden Isotopologe:

$$\text{Gleichung 6-19} \quad \dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{aus}} = \dot{V}_{\text{aus}} \cdot \left[\begin{array}{l} 2 \cdot \varphi_{^{16}\text{O}_2}^{\text{aus}} + \varphi_{^{16}\text{Acr}}^{\text{aus}} + \varphi_{^{1618}\text{Acs}}^{\text{aus}} + 2 \cdot \varphi_{^{1616}\text{Acs}}^{\text{aus}} \\ + \varphi_{\text{H}_2^{16}\text{O}}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{C}^{16}\text{O}}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{C}^{1618}\text{O}_2}^{\text{aus}} + 2 \cdot \varphi_{\text{C}^{1616}\text{O}_2}^{\text{aus}} \end{array} \right] \cdot \frac{p}{RT}$$

Das Sauerstoffisotopolog $^{1618}\text{O}_2$ kann bei keinem der Experimente dieser oder vorangehender Arbeiten beobachtet werden und kann daher unberücksichtigt bleiben [Kam2007b, End2009].

Der Stoffmengenstrom an $\dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{aus}}$ am Rektorausgang ergibt sich zeitaufgelöst aus den Daten der Massenspektrometrie. Die Differenz aus Gleichung 6-18 und Gleichung 6-19 gibt an, welchen Stoffmengenstrom an ^{16}O der Katalysator aus seinem Gitter freisetzt. Integration über den Zeitraum von 600 bis 1200 Sekunden liefert die in diesem Zeitraum vom Katalysator ausgetauschte Stoffmenge $n(^{16}\text{O})$.

7 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden drei Katalysatoren mit identischer Stöchiometrie unter Anwendung von zwei verschiedenen Präparationsmethoden hergestellt. Jeweils eine Probe wird durch Sprühtrocknung erzeugt, eine weitere durch hydrothermale Präparation und eine dritte durch Sprühtrocknung mit anschließender hydrothormaler Nachbehandlung. Die Proben werden einer Festkörpercharakterisierung und einer kinetischen Charakterisierung unterzogen. Die kinetische Untersuchung beinhaltet hierbei verschiedene Varianten temperaturprogrammierter Reaktions-Experimente sowie $^{18}\text{O}_2$ -Isotopenaustauschversuche. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im folgenden Kapitel präsentiert und diskutiert.

7.1 Festkörpercharakterisierung

Es werden drei verschiedene Katalysatoren gemäß den in Kapitel 6.2 angegebenen Vorschriften präpariert. Die resultierenden Katalysatormaterialien unterscheiden sich im Schüttverhalten und nur geringfügig in ihrer Farbe. Abbildung 7-1 zeigt fotografische Aufnahmen der erzeugten Katalysatorpulver.

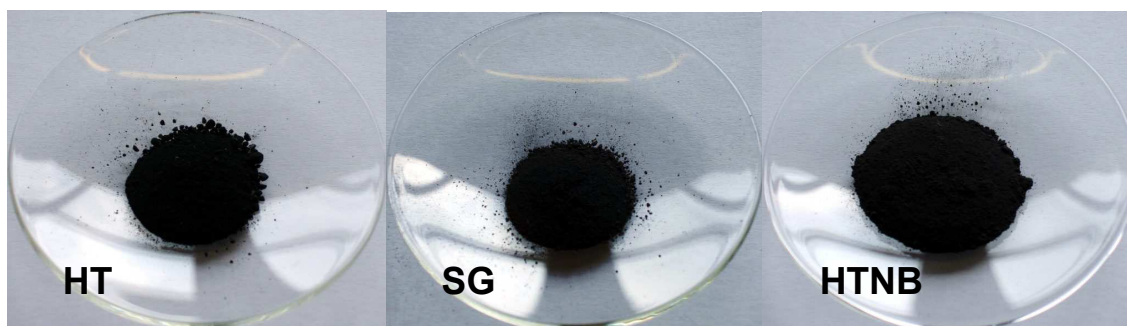


Abbildung 7-1: Erscheinungsbild der untersuchten Katalysatoren: Beim hydrothermal hergestellter Katalysator (HT) handelt es sich um ein dunkelgraublaues Pulver. Der sprühgetrocknete Katalysator (SG) weist einen schwarzgrauen Farbton auf. Der hydrothermal nachbehandelte Katalysator (HTNB) ist im Vergleich zum Ausgangsmaterial etwas heller.

Die sprühgetrocknete und die hydrothermal präparierte Probe verhalten sich hinsichtlich Partikelkohäsion etwa gleich. Durch die hydrothermale Nachbehandlung der sprühgetrockneten Probe wird das Material in der manuellen Handhabung lockerer und fließfähiger. Bei der hydrothermal präparierten Probe werden als Folge der andersartigen Herstellung deutliche Unterschiede im Vergleich zur sprühgetrockneten Probe erwartet. Unterschiede zwischen den beiden sprühgetrockneten Proben können nur aus der hydrothermalen Nachbehandlung resultieren.

7.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die hydrothermal präparierte Probe zeigt bei 1000 facher Vergrößerung die in Abbildung 7-2 dargestellte Morphologie. Auffallend sind die unregelmäßige Partikelform und -größe. Die Partikelgröße liegt im Bereich von ca. 3 bis 25 μm . Die mittlere Größe liegt bei rund 10 μm . Im BSE-Bild zeigt sich eine unregelmäßig aufgeraute Oberfläche, die mit Kristalliten übersät ist. Der Kontrast der Aufnahme lässt eine geringfügig inhomogene Verteilung der Elemente vermuten.

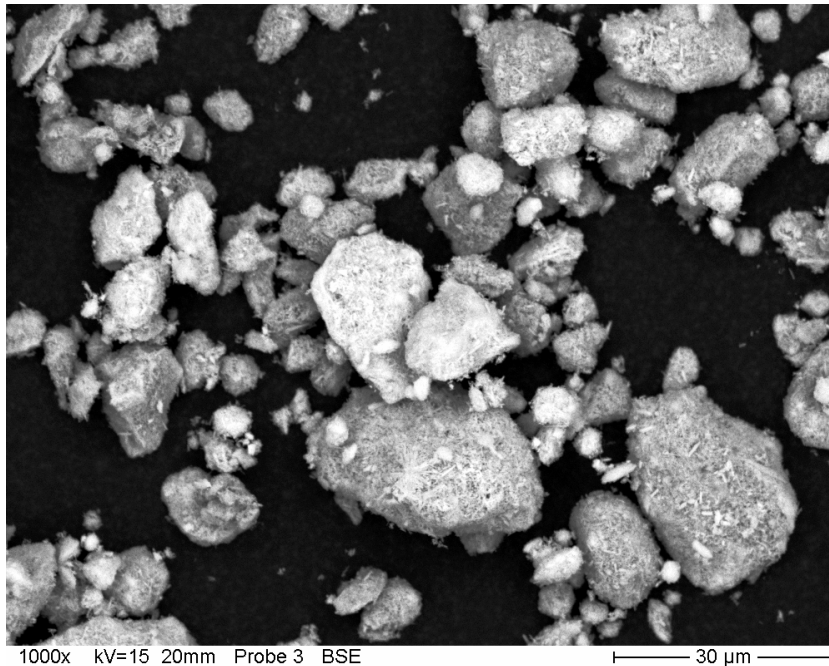


Abbildung 7-2: REM-Aufnahme des hydrothermal präparierten Katalysators im BSE-Modus bei 1000 facher Vergrößerung. Es sind unregelmäßig geformte Partikel mit zerklüfteter Oberfläche erkennbar. Hellere Areale deuten auf Inhomogenitäten in der Elementverteilung hin und legen einen erhöhten Wolframanteil nahe.

In höherer Vergrößerung wird die stark zerklüftete Oberfläche deutlicher sichtbar. Abbildung 7-3 entspricht dem zentralen Ausschnitt von Abbildung 7-2. Die Partikel des hydrothermal präparierten Katalysators zeigen eine reichhaltig strukturierte Oberfläche, die aus einer Vielzahl stäbchenförmiger Kristallite von ca. 1 μm Länge besteht. Während der Präparation entsteht bereits beim Mischen der Lösungen A und B (siehe Kapitel 6.2.2) eine Suspension. Diese Suspensionspartikel wachsen möglicherweise in der nachfolgenden Behandlung im Autoklaven weiter, agglomerieren teilweise und bilden letztlich die beobachteten ca. 10 μm großen mit Kristalliten übersäten Partikel.

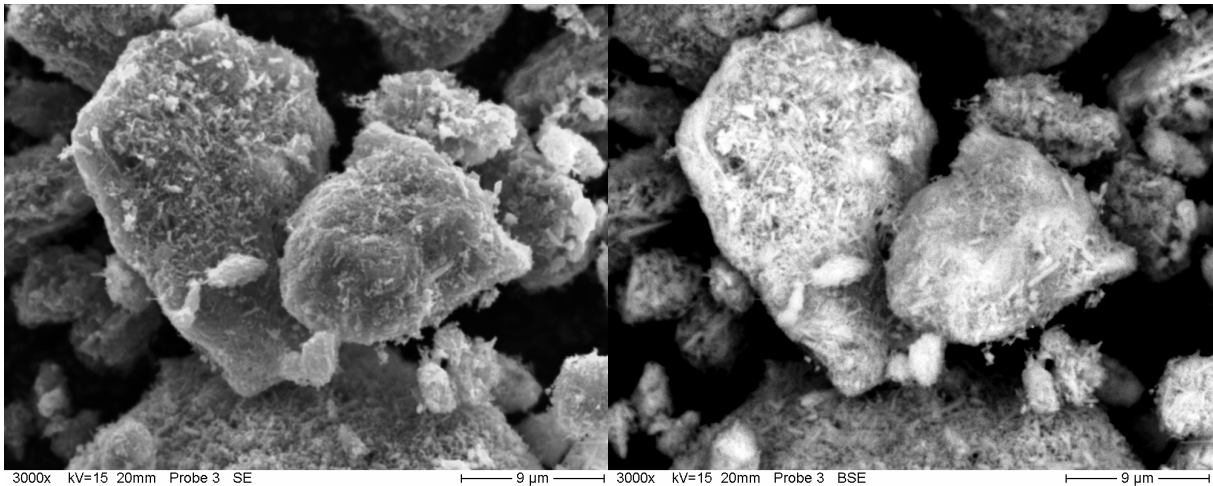


Abbildung 7-3: REM-Aufnahmen des hydrothermal präparierten Katalysators bei 3000 facher Vergrößerung. **Links** ist die SE-Aufnahme dargestellt. Gut erkennbar ist die zerklüftete Oberfläche. **Rechts** ist derselbe Ausschnitt im BSE-Kontrast dargestellt. Es zeigt sich eine strukturierte Oberfläche, die aus länglichen ca. 1 µm langen Kristalliten gebildet wird. Hellere Areale enthalten vermutlich erhöhte Anteile von Wolfram.

Die REM-Aufnahmen eines repräsentativen Ausschnitts der beiden aus der Sprühtrocknung hervorgegangenen Proben sind in Abbildung 7-4 dargestellt. Im Folgenden sollen diese direkt verglichen werden. Bei der sprühgetrockneten Probe sind der aus der Präparationsmethode resultierende, sphärische Habitus der Teilchen sowie die relativ breite Größenverteilung der Partikel gut sichtbar. Das größte Partikel innerhalb dieses Ausschnittes misst etwa 13 µm im Durchmesser.

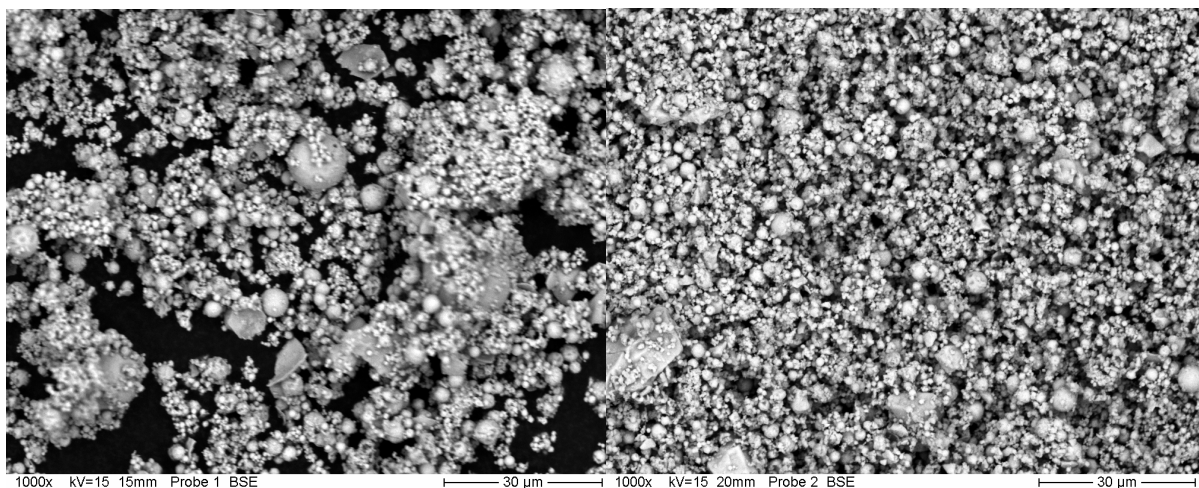


Abbildung 7-4: REM-Aufnahmen im BSE-Modus bei 1000 facher Vergrößerung. **Links** ist der sprühgetrocknete Katalysator dargestellt. Es finden sich Cluster aus glatten, kugelförmigen Partikeln. Die Partikelgröße zeigt eine breite Verteilung. **Rechts** ist der zusätzlich hydrothermal nachbehandelte Katalysator abgebildet. Auch hier liegen kugelförmige Partikel vor. Sehr große Teilchen oder Partikelcluster sind nicht erkennbar. Der geringe Unterschied im Kontrast beider Aufnahmen deutet auf eine homogene Elementverteilung hin.

Zusätzlich finden sich in der Aufnahme einige Bruchstücke (mittleres, unteres Drittel des Bildes), von denen zu vermuten ist, dass sie zu noch größeren Hohlkugeln gehört haben, die jedoch im Zuge der Präparation zerstört wurden. Die Ausbildung von Hohlkugeln bei der Sprühtrocknung ist bekannt und konnte beispielsweise beim Sprühtrocknen von Laktose-Lösungen bei anderen Arbeitsgruppen beobachtet werden [Elv2003].

In Abbildung 7-5 ist zusätzlich eine Aufnahme der beiden Proben bei höherer Vergrößerung gegeben. Es zeigt sich in beiden eine Vielzahl unterschiedlich großer, sphärischer Partikel. Die Sprühtrocknungspräparation geht von einer homogenen, wässrigen Precursorlösung aus, die in einem heißen Luftstrom zerstäubt wird. Durch die kleine Geometrie der Tröpfchen kommt es zu einer schnellen Verdampfung des Wassers unter Erhalt der Tröpfchenform, was nach dem Trocknen zu sphärischen Partikeln führt.

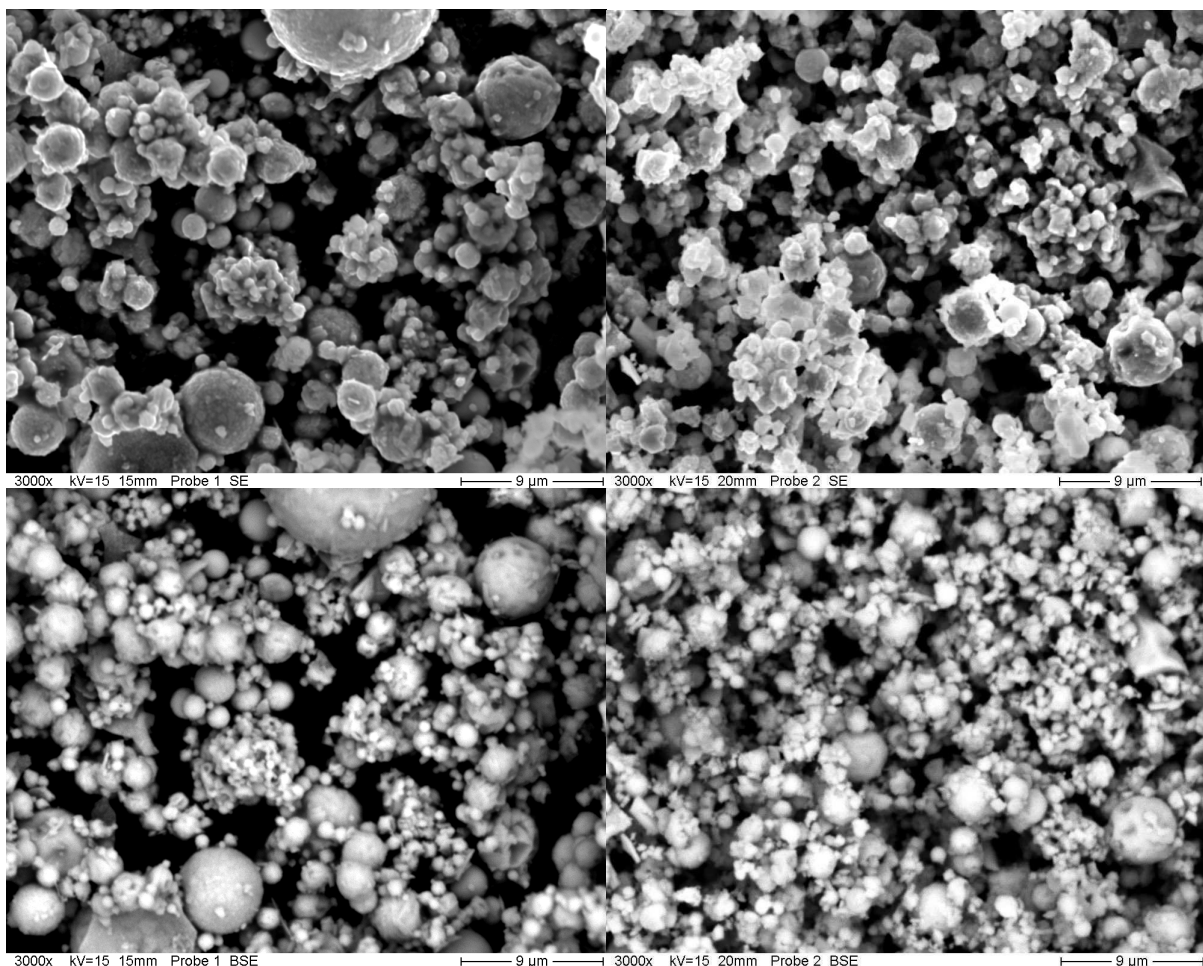


Abbildung 7-5: REM-Aufnahmen in 3000 facher Vergrößerung. **Links oben** ist das SE-Bild der sprühtrockneten Probe dargestellt. Eine Vielzahl kugelförmiger Partikel sind erkennbar. **Links unten** ist das BSE-Bild desselben Ausschnitts abgebildet. **Rechts oben** ist die Aufnahme des hydrothermal nachbehandelten Katalysators im SE-Modus gezeigt. Es finden sich hier ebenfalls kugelförmige Partikel. **Rechts unten** ist das BSE-Bild desselben Ausschnitts dargestellt. Der geringe Unterschied im Kontrast der BSE-Aufnahmen lässt auch hier auf eine homogene Elementverteilung schließen.

Dies zeigt sich in den REM-Aufnahmen recht eindrucksvoll. Die beobachtete breite Verteilung der Partikelgrößen ist ein Abbild der Tröpfchenradienverteilung. Diese wird hauptsächlich durch die verwendete Düse und deren Betriebsparameter bestimmt. Durch die Geschwindigkeit des Trocknungsprozesses wird die homogene Verteilung der Elemente in der Precursorlösung auf den Festkörper übertragen. Die nachfolgende Kalzinierung der Probe SG führt nicht zu einer im BSE-Bild erkennbaren Separation von Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung. In seiner Gesamtheit kann das Erscheinungsbild der Probe als typisch für sprühgetrocknete Mo/V/W-Mischoxide angesehen werden. Auch nach der hydrothermalen Nachbehandlung findet sich eine große Zahl kugelförmiger Partikel, wenngleich die Radienverteilung enger erscheint. Die Bilder der Partikel zeigen im BSE-Modus einen gleichmäßigen Kontrast, was auch hier auf eine homogene Verteilung der Elemente schließen lässt.

7.1.2 Elementaranalyse

7.1.2.1 EDX-Analyse

Im Zuge der REM-Aufnahmen werden EDX-Analysen der Proben durchgeführt. Der für die Abbildung der Probe verwendete Elektronenstrahl erzeugt beim Auftreffen auf die Probenoberfläche auch elementcharakteristische Röntgenstrahlung, welche durch das eingebaute Röntgenspektrometer untersucht werden kann. Die Auswertung der Spektren liefert die in Tabelle 7-1 aufgeführten Daten.

Tabelle 7-1: Ergebnisse der EDX-Analyse der Katalysatorproben. Die abgeleiteten Stöchiometrien sind auf Molybdän mit einem stöchiometrischen Index von 8 bezogen.

Element	HT		SG		HTNB	
	Atom-%	Fehler	Atom-%	Fehler	Atom-%	Fehler
C	10,85	±0,23	18,88	±0,14	20,02	±0,22
O	58,98	±0,33	49,15	±0,21	56,48	±0,30
V	6,24	±0,95	6,69	±0,83	4,25	±0,72
W	5,06	±1,24	3,76	±0,74	3,10	±0,93
Mo	18,87	±1,49	21,52	±1,25	16,15	±1,32
Stöchiometrie	$\text{Mo}_{8(\pm 0,3)}\text{V}_{2,6(\pm 0,3)}\text{W}_{2,1(\pm 0,1)}\text{O}_x$		$\text{Mo}_{8(\pm 0,3)}\text{V}_{2,5(\pm 0,3)}\text{W}_{1,4(\pm 0,1)}\text{O}_x$		$\text{Mo}_{8(\pm 0,3)}\text{V}_{2,1(\pm 0,3)}\text{W}_{1,5(\pm 0,1)}\text{O}_x$	

Die aufgeführten Anteile an Kohlenstoff stammen vom organischen Material der verwendeten Klebepads. Die angegebenen Stöchiometrien der Proben sind auf einen vorgegebenen

stöchiometrischen Faktor von 8 für Molybdän bezogen. Für beide sprühgetrocknete Proben erhält man ein Elementverhältnis, das unter Berücksichtigung der Fehler der Analysemethode der Sollstöchiometrie von $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ entspricht.

7.1.2.2 ICP-OES

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Katalysatoren wird nach der in Kapitel 6.3.2 angegebenen Methode die Elementzusammensetzung ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7-2 aufgeführt.

Tabelle 7-2: Ergebnisse der ICP-OES-Analyse der Katalysatorproben und die daraus abgeleiteten stöchiometrischen Koeffizienten. Für Molybdän wurde ein stöchiometrischer Index von 8 vorgegeben.

Element	HT		SG		HTNB	
	mg L ⁻¹	Fehler	mg L ⁻¹	Fehler	mg L ⁻¹	Fehler
V	43	±5	42	±10	35	±5
W	170	±5	150	±10	120	±5
Mo	430	±20	460	±20	360	±10
Stöchiometrie	$\text{Mo}_{8(\pm 0,4)}\text{V}_{1,5(\pm 0,2)}\text{W}_{1,7(\pm 0,1)}\text{O}_x$		$\text{Mo}_{8(\pm 0,4)}\text{V}_{1,4(\pm 0,3)}\text{W}_{1,4(\pm 0,1)}\text{O}_x$		$\text{Mo}_{8(\pm 0,2)}\text{V}_{1,5(\pm 0,2)}\text{W}_{1,4(\pm 0,1)}\text{O}_x$	

Man erhält aus den Konzentrationen der ICP-Messungen für Molybdän und Wolfram die entsprechenden stöchiometrischen Indices. Die resultierenden Stöchiometrien der Katalysatoren können im Rahmen der Messgenauigkeit als mit der geforderten Stöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ übereinstimmend betrachtet werden.

7.1.3 Stickstoffphysisorption

Die durchgeführten BET-Messungen mit Stickstoff gemäß dem in Kapitel 6.3.3 beschriebenen Prozedere liefern für die spezifische Oberfläche der präparierten Katalysatorproben die folgenden in Tabelle 7-3 aufgeführten Werte.

Tabelle 7-3: Ergebnisse der an den Katalysatorproben durchgeführten BET-Messungen.

Probe	Kommentar	Spez. Oberfläche / m ² g ⁻¹
SG	Sprühgetrocknet	3-4
HT	Hydrothermal präpariert	30
HTNB	SG und hydrothermal nachbehandelt	99-138

Die sprühgetrocknete Probe SG zeigt hierbei die bereits bekannte, verhältnismäßig geringe spezifische Oberfläche von 3 bis 4 m²g⁻¹. Die Messwerte liegen innerhalb des Bereiches wie er aus diversen vorangegangenen Sprühtrocknungspräparationen vergleichbarer Katalysatoren im Arbeitskreis bereits bekannt ist [Kun2004]. Aus der methodisch deutlich verschiedenen hydrothermalen Präparation erhält man Mischoxidkatalysatoren mit einer spezifischen Oberfläche von 30 m²g⁻¹. Die hydrothermale Probe weist damit massenbezogen die zehnfache Oberfläche auf. Durch die hydrothermale Nachbehandlung des bereits sprühgetrockneten Katalysators erhält man ein Material, dessen spezifische Oberfläche auf einen Wert von 99 bis 138 m²g⁻¹ angestiegen ist. Im direkten Vergleich mit dem Ausgangsmaterial SG entspricht dies einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche um einen Faktor von etwa 30 bis 40. Selbst im Vergleich mit der hydrothermal präparierten Probe liegt bei der HTNB-Probe eine signifikant größere spezifische Oberfläche vor.

Zusätzlich kann aus den Daten der Adsorptionsisothermen eine Porenweitenanalyse durchgeführt werden. Die von der Software Quantachrome NovaWin (Version 10.0) mittels DFT errechneten integralen und differentiellen Porenradienverteilungsfunktionen für die drei Proben sind nachfolgend dargestellt. Für die hydrothermal präparierte Probe HT erhält man die in Abbildung 7-6 dargestellten Porenradienverteilungen.

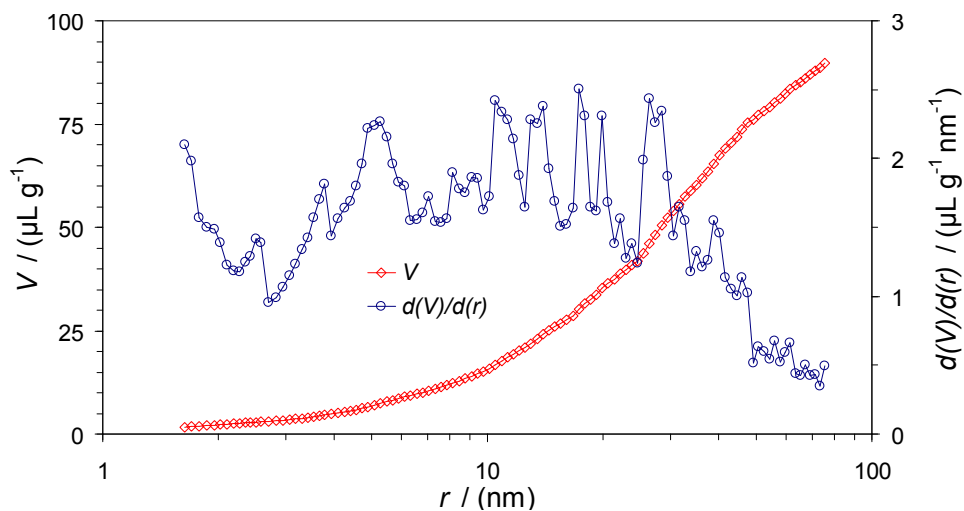


Abbildung 7-6: Differenzielle und integrale Porenradienverteilung errechnet auf Basis der an der Probe HT ermittelten Adsorptionsisothermen.

In der differentiellen Porenradienverteilung treten keine definierten Peaks auf. Die Verteilung ist sehr breit. Die Probe ist somit meso- bis makroporös und weist keine Poren einheitlicher Größe auf. Die Ergebnisse für die sprühgetrocknete Probe SG ist in Abbildung 7-7 abgebildet. Auch die Probe SG zeigt eine breite Verteilung der Porenradien, die zusätzlich aber einen

Peak bei 5,5 nm in der differentiellen Porenradienverteilung aufweist. Diese Probe ist somit als meso- bis makroporös zu bezeichnen.

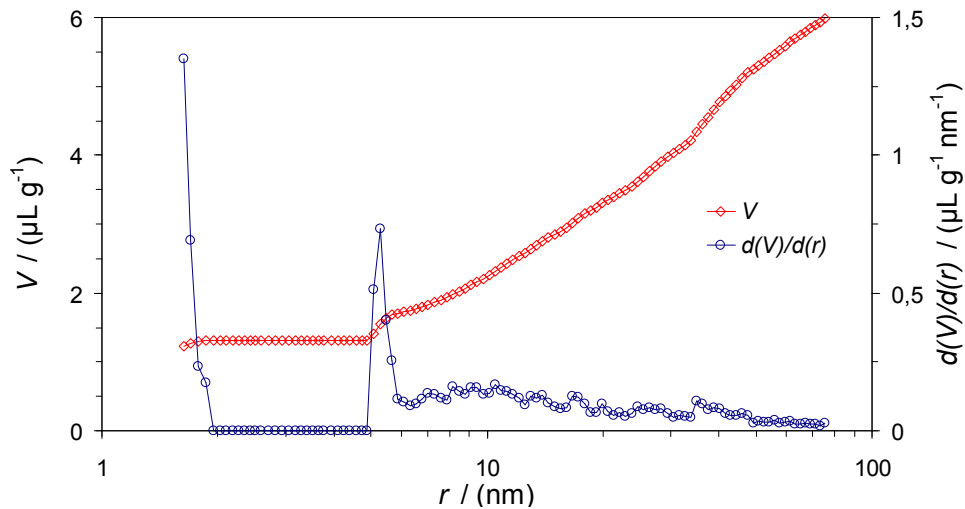


Abbildung 7-7: Differenzielle und integrale Porenradienverteilung errechnet auf Basis der an der Probe SG ermittelten Adsorptionsisothermen.

Die errechneten Poreradienverteilungsfunktionen für die Probe HTNB ist in Abbildung 7-9 dargestellt.

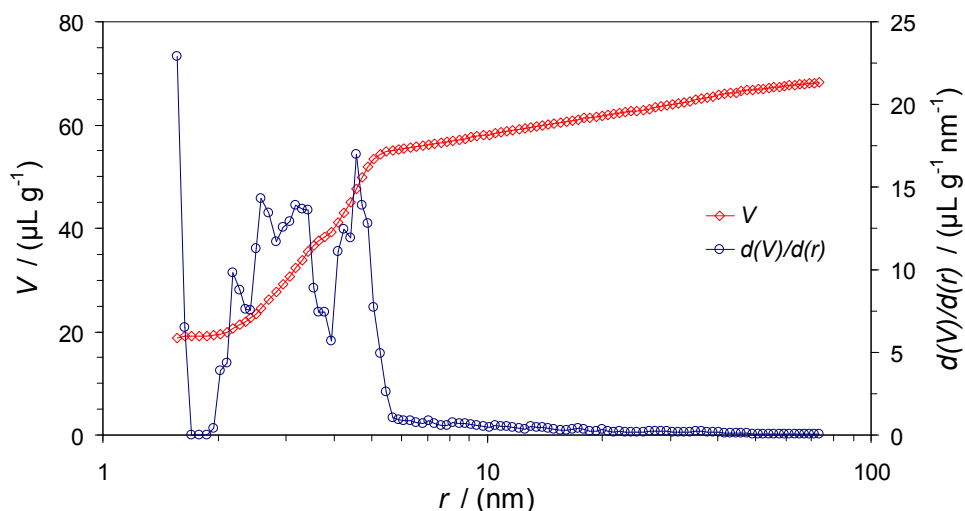


Abbildung 7-8: Differenzielle und integrale Porenradienverteilung errechnet auf Basis der an der Probe HTNB ermittelten Adsorptionsisothermen.

Die differentielle Verteilungsfunktion zeigt für Porenradien im Bereich von 2 bis 5 nm einige Peaks, die als eine Zunahme an Nanoporen interpretieren werden können.

7.1.4 Röntgenbeugung

An den drei Katalysatorproben sind Röntgenbeugungsuntersuchungen gemäß den in Kapitel 6.3.4 angegebenen Bedingungen durchgeführt worden. Das Ergebnis der Röntgenbeugung an der hydrothermal präparierten Probe kann Abbildung 7-9 entnommen werden.

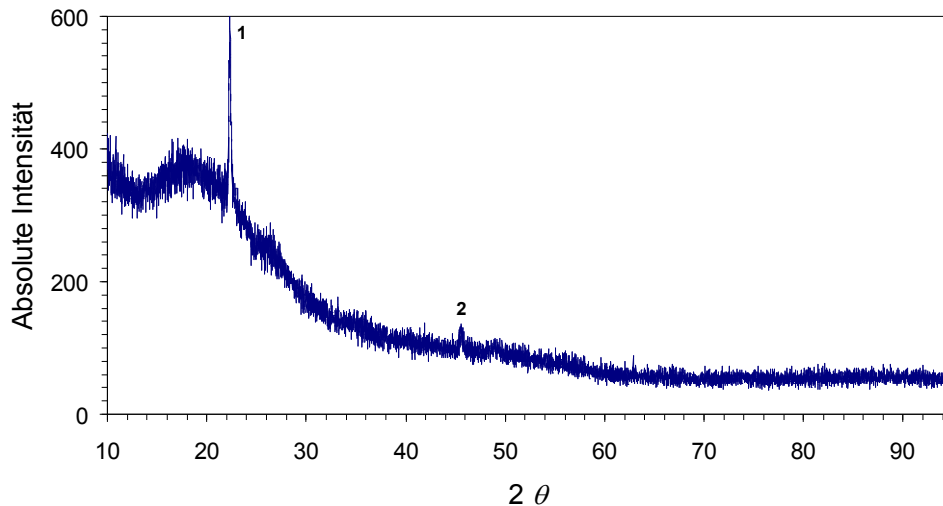


Abbildung 7-9: Röntgenbeugungsdiagramm der Katalysatorprobe HT. Es lässt sich ein intensiver Reflex bei $2\theta = 22,3^\circ$ sowie ein deutlich weniger ausgeprägter bei $45,7^\circ$ identifizieren.

Man erhält einen einzelnen, intensiven Reflex bei $2\theta = 22,3$ (1) sowie einen weiteren, weit weniger ausgeprägten bei $45,7^\circ$ (2). Weitere definierte Reflexe lassen sich im Beugungsdiagramm nicht identifizieren. Eine weitergehende strukturelle Untersuchung des Kristallgefüges ist aufgrund der geringen Intensität der beobachteten Reflexe bzw. des Fehlens weiterer definierter Reflexe nicht möglich.

Das für die Katalysatorprobe SG erhaltene Beugungsdiagramm ist in Abbildung 7-10 abgebildet.

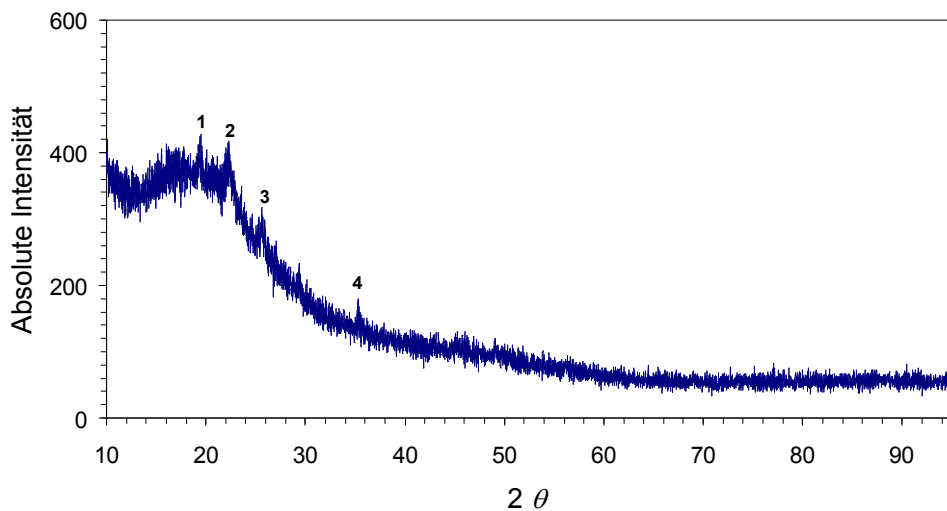


Abbildung 7-10: Beugungsdiagramm der Katalysatorprobe SG. Es treten nur wenige Reflexe geringer Intensität auf.

Der Reflex bei $2\theta = 22,4^\circ$ (2) tritt, analog zur Probe HT, auch auf, ist jedoch wenig intensiver und zudem verbreitert. Weiterhin treten Reflexe mit geringen Intensitäten bei $2\theta = 19,5^\circ$ (1) sowie $25,6^\circ$ (3) und $35,3^\circ$ (4) auf.

Das Röntgenbeugungsdiagramm der sprühgetrockneten und zusätzlich hydrothermal nachbehandelten Probe HTNB ist in Abbildung 7-11 dargestellt.

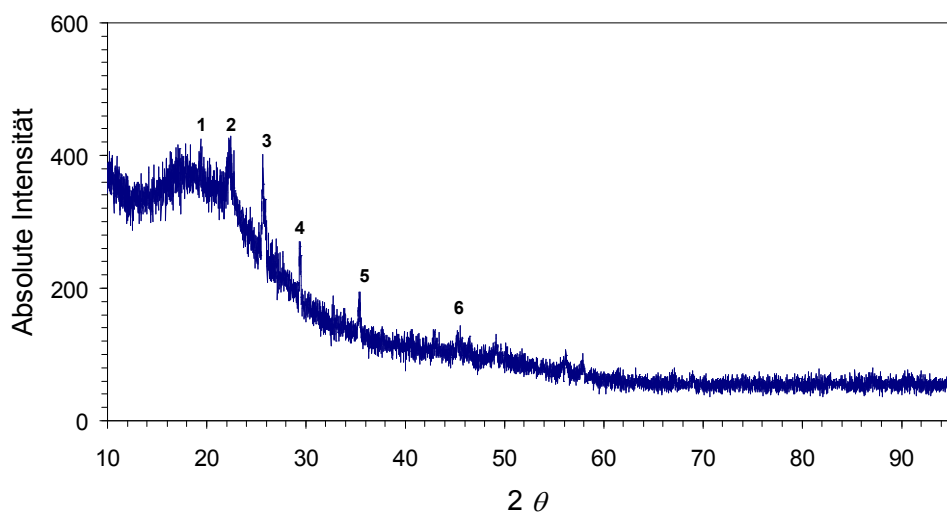


Abbildung 7-11: Beugungsdiagramm der Katalysatorprobe HTNB. Es lassen sich sechs Reflexe bei $2\theta = 19,5^\circ$, $22,4^\circ$, $25,6^\circ$, $29,4^\circ$, $35,4^\circ$ und $45,3^\circ$ identifizieren.

Wird das sprühgetrocknete, kalzinierte Material zusätzlich hydrothermal Nachbehandelt, resultiert hieraus eine Veränderung der kristallographischen Eigenschaften. Im Beugungsdiagramm lassen sich mehrere Reflexe identifizieren. Diese weisen geringe

Intensitäten auf, nichtsdestotrotz zeigt sich eine signifikante Zunahme an Reflexen im Vergleich zu den Proben SG und HT. Neben den bereits bei der Probe SG beobachteten Reflexen bei $2\theta = 19,5^\circ$ und $22,4^\circ$ finden sich die in Tabelle 7-4 aufgelisteten Reflexe.

Tabelle 7-4: Im Röntgenbeugungsdiagramm der Probe HTNB identifizierbare Reflexe.

Reflex	2θ
1	$19,5^\circ$
2	$22,4^\circ$
3	$25,6^\circ$
4	$29,4^\circ$
5	$35,4^\circ$
6	$45,3^\circ$

7.1.5 Diskussion der Ergebnisse der Festkörpercharakterisierung

Ziel der Präparationen war, verschieden Katalysatoren mit einer Stöchiometrie von $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ zu erzeugen. Die Ergebnisse der Festkörpercharakterisierung werden nachfolgen diskutiert.

Zusammensetzung

Die EDX-Analyse bestätigte für die Proben SG und HTNB die geforderte Stöchiometrie. Nur für die Probe HT wird ein großer Vanadium- und Wolfram-Anteil bzw. *vice versa* ein zu kleiner Molybdän-Anteil erhalten. EDX-Messung liefern nur Informationen über die Zusammensetzung des Probenbereichs, welcher während der REM-Beobachtung ausgewählt wurde. Können Materialinhomogenitäten nicht völlig ausgeschlossen werden, liefern die Messwerte der EDX-Messung unter Umständen andere Werte, als für den Durchschnitt gelten würden. Zudem ist die Methode in ihrer Empfindlichkeit begrenzt.

Die ICP-Messungen bestätigen hinsichtlich Molybdän und Wolfram die Stöchiometrie. Für die Vanadiumkonzentration bzw. den hieraus abgeleitete Vanadiumverhältnis werden durchweg zu kleine Werte erhalten. Vergleicht man mit den Daten der standardlosen EDX-Analyse, fällt einerseits die gute Übereinstimmung für die Koeffizienten von Molybdän und Wolfram auf, andererseits ist die Abweichung des Vanadiumgehalts augenscheinlich. Diese tritt bei allen drei Proben gleichermaßen auf. Eine mögliche Ursache für die geringeren Vanadium-Mengen könnte in den kleinen Elementkonzentrationen der Probenlösung zu suchen sein. Für die ICP-Methode wird das Katalysatormaterial in NaOH aufgelöst, die so erhaltene Lösung noch

zusätzlich verdünnt und der ICP-Messung unterzogen. Im Falle des Vanadiums erhält man so Lösungen mit Konzentrationen von 35 bis 43 mg L⁻¹. Diese liegen nahe der Nachweisgrenze des verwendeten Geräts. Im Falle der Sprühtrocknungsmethode kann sicher davon ausgegangen werden, dass die über die Einwaage definierten Elementverhältnisse auch auf die kalzinierte Katalysatorprobe übertragen werden. Insofern sind die zu geringen Vanadiumanteile der Elementaranalysen grundsätzlich in Frage zu stellen. Die Abweichungen bei der Vanadiumbestimmung mittels ICP-OES könnten aus der alkalischen Umgebung, einer fehlerhaften Kalibrierung oder der geringen Probenkonzentration resultieren. Letztlich weisen die Proben den Analyseergebnissen zu Folge sehr ähnliche Elementverhältnisse auf, so dass eine Zusammensetzung gemäß der Zielstöchiometrie Mo₈V₂W_{1,5}O_x als bestätigt angesehen wird.

Röntgenbeugung

Bei allen XRD-Messungen der drei Proben ließen sich teilweise Reflexe identifizieren, die auch von Ueda *et al.* an hydrothermal hergestellten Mo/V/M-Mischoxiden (M=Al, Fe, Cr oder Ti) beobachtet werden konnten. Dies sind u.a. die Reflexe bei $2\theta = 22,3^\circ$ und $45,7^\circ$. Er ordnet diesen eine orthorhombische Mo-V-Phase zu und postuliert, dass es sich hierbei um die für die Acrylsäurepartialoxidation aktive Phase handeln soll [Ued1999, Ued2005]. Die geringe Zahl an identifizierbaren Reflexen bei der Katalysatorprobe HT lässt vermuten, dass diese in weiten Teilen röntgenamorph ist. Möglicherweise ist in die röntgenamorphe Mischoxidstruktur die orthorhombische Mo-V-Phase eingebettet. Bei der Probe SG lassen sich zwar mehr Reflexe identifizieren, jedoch ist die Intensität gering. Nur ein Reflex der orthorhombischen Mo-V-Phase kann auch hier nachgewiesen werden. Der fehlende Reflex bei $2\theta = 45,7^\circ$ könnte durch eine Überdeckung durch das Signalrauschen zustande kommen. Die orthorhombische Mo-V-Phase weist auch hier einen geringen Anteil auf. Die Linienverbreiterung deutet auf eine stärkere Fehlordnung oder eine kleinere Ausdehnung der kristallinen Bereiche hin, als dies bei der Probe HT der Fall ist. Weitere Phasen lassen sich nicht identifizieren. Möglicherweise entsteht im Sprühtrocknungsprozess ein Material, das sich aus Kristalliten und röntgenamorpher Matrix zusammensetzt, ähnlich wie dies durch Schlögl *et al.* postuliert wird [Wer1997, Mes2000, Res2002]. Die Stöchiometrie von Kristalliten und Matrix ist identisch. Größe und Anteil innerhalb des Festkörpers führen im XRD zu wenigen Reflexen geringer Intensität.

Wird das sprühgetrocknete, kalzinierte Material zusätzlich hydrothermal nachbehandelt, resultiert hieraus eine Veränderung der kristallographischen Eigenschaften. Im

Beugungsdiagramm lässt sich eine signifikante Zunahme an Reflexen beobachten. Die Reflexe bei $2\theta = 22,4^\circ$ und $45,3^\circ$ werden vermutlich auch hier durch eine orthorhombischen Mo-V-Phase verursacht. Die Verbreiterung der Reflexe lässt hier ebenfalls auf eine stärkere Fehlordnung oder eine kleinere Ausdehnung der kristallinen Bereiche schließen. Weitere Phasen konnten nicht identifiziert werden.

Morphologie

Anhand der REM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass der aus der hydrothermalen Präparation stammende Katalysator eine deutlich andere Morphologie als die sprühgetrockneten Katalysatoren aufweist. Für sprühgetrocknete Katalysatoren ist eine kugelförmige Partikelform charakteristisch. Diese resultiert aus der Zerstäubung der Precursorlösung und geht weder bei der Kalzinierung noch der nachträglichen hydrothermalen Behandlung verloren. Die Nachbehandlung verändert den Katalysator aber dennoch, wie XRD und BET-Messungen zeigen konnten. Einerseits verändert sich die visuelle Materialfarbe, vor allem aber zeigt sich eine deutliche Zunahme der spezifischen Oberfläche. Innerhalb der Probenreihe erhält man für die sprühgetrocknete Probe SG die kleinste spezifische Oberfläche von nur einigen wenigen Quadratmetern pro Gramm. Für den hydrothermalen Katalysator HT resultiert ein bedeutend größerer Wert von rund $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ aus den BET-Messungen. Erstaunlich ist aber vor allem der enorme Zuwachs durch hydrothermale Nachbehandlung des sprühgetrockneten Katalysators. Die spezifische Oberfläche dieses Materials liegt im Bereich von $99\text{-}138 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und ist damit sowohl bedeutend größer als die des Ausgangsmaterials als auch des hydrothermal präparierten Katalysators HT.

Einfluss der Präparation

Wie erklärt sich eine derartige Veränderung der spezifischen Oberfläche der sprühgetrockneten Proben SG und HTNB? Partikelform und -verteilung haben sich in der mittels REM beobachteten Größenskala nicht signifikant verändert. Die Partikeloberflächen in rein geometrischer Hinsicht sollten demnach unverändert sein. Die Zunahme der spezifischen Oberfläche durch die hydrothermale Nachbehandlung muss somit aus der Schaffung neuer Strukturen resultieren. Die anhand der BET-Messungen ermittelte Porengrößenverteilung zeigt eine Zunahme an Poren im Bereich von 2 bis 5 nm für die Probe HTNB. Die Porosität scheint durch die hydrothermale Nachbehandlung zugenommen zu haben. Es muss demzufolge eine strukturelle Veränderung der Oberfläche stattgefunden haben, deren Größenordnung kleiner ist als die im Rahmen der REM-Aufnahmen erzielte Auflösung.

Die Sprühtrocknung liefert Partikel, die aus einer röntgenamorphen Matrix mit eingebetteten Kristalliten gebildet werden und eine egalisierte Oberfläche mit geringer BET-Oberfläche aufweisen. Die beobachteten Veränderungen des Katalysators durch die hydrothermale Nachbehandlung können nicht alleine aus einem Erhitzen auf eine Temperatur von 175 °C resultieren. Für eine Veränderung des Festkörpers ist diese viel zu gering: bereits die Kalzinierung erfolgt bei bedeutend höheren Temperaturen. Erst die Kombinationen von erhöhter Temperatur zusammen mit Wasser führen zu den beobachteten Veränderungen.

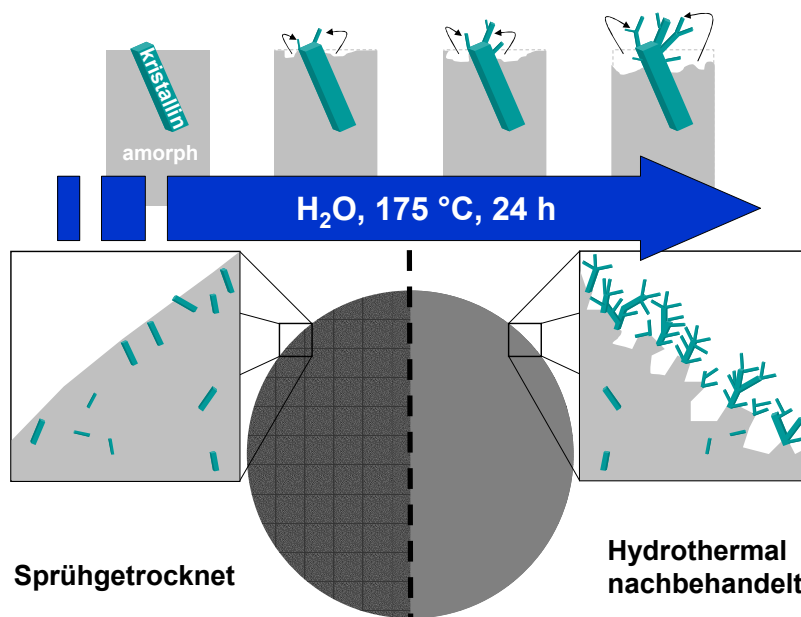


Abbildung 7-12: Möglicher Ablauf der Oberflächenzunahme durch hydrothermale Nachbehandlung. Die röntgenamorphe Matrix wird oberflächlich aufgelöst unter Freilegung der eingebetteten Kristallite. Das aufgelöste Material scheidet sich an vorhandenen Kristalliten ab und führt zum Wachstum derselben.

Bei der hydrothermalen Nachbehandlung des Materials könnte es zu einem langsamen Angriff der Oberfläche kommen. Es ist zu vermuten, dass die röntgenamorphen Bereiche bevorzugt angelöst werden. Das gelöste Mischoxid scheidet sich an schon vorhandenen Kristallen wieder ab. Dieser Effekt führt zu einer Freilegung der Kristalle und einem, möglicherweise dendritischen, Wachstum derselben (siehe Abbildung 7-12). In der Summe nimmt der Anteil von Kristalliten im röntgenamorphen Material zu, so dass im XRD intensivere Reflexe erhalten werden. Die freigelegte Matrixoberfläche mit den zusätzlich gebildeten Kristalliten ist reicher strukturiert und führt zu einer erhöhten spezifischen Oberfläche. Da die oberflächennahe Matrix nur geringfügig abgetragen wird, ändert sich die Morphologie nur marginal. Kristallite und Matrix weisen gleichartige Stöchiometrien auf, so dass die hydrothermale Nachbehandlung die Zusammensetzung nicht verändert. Die Geschwindigkeit der heterogenen Katalyse ist in erster Näherung von der Zahl an Aktivzentren abhängig und wird,

identische Anzahl an Aktivzentren pro Fläche vorausgesetzt, proportional zur BET-Oberfläche sein. Die Performance der Katalysatoren sollte im direkten Vergleich denjenigen als aktivsten ausweisen, der auch die höchste spezifische Oberfläche zu bieten hat. Das wäre im Falle der untersuchten Proben der hydrothermal nachbehandelte, sprühgetrocknete Katalysator HTNB. Dass durch Wahl der Präparationsmethode die Oberfläche eines Katalysators gezielt beeinflusst werden kann, steht außer Frage: Die BET-Messungen zeigen dies eindrucksvoll. Unbeantwortet ist aber die Frage, ob die Behandlung auch eine gezielte Beeinflussung der aktiven Oberfläche erlaubt oder ob nur zusätzliche inaktive Oberfläche erzeugt wird.

Natürlich ist dies eine vereinfachende Betrachtungsweise. Vor allem die Mischoxidkatalysatoren haben sich als ausgesprochen komplex hinsichtlich ihrer Mikrokinetik erwiesen, so dass eine alleinige Betrachtung der spezifischen Oberfläche für eine adäquate Beurteilung der katalytischen Eigenschaften nicht ausreichend sein wird. Neben den Oberflächeneigenschaften ist auch die Fähigkeit des Festkörpers, Sauerstoff aus seinem Gitter bereitzustellen und über Diffusion im Bulk zu transportieren, zu berücksichtigen. Bei der Betrachtung der Partialoxidation müssen all diese Prozesse mit eingebunden werden. Inwieweit die unterschiedliche spezifische Oberfläche der Proben die Katalysatorperformance beeinflusst, wird Gegenstand der nachfolgenden Kapitel sein.

7.2 TPReaktions-Experimente

Für die Beurteilung der katalytischen Performance der Katalysatorproben werden temperaturprogrammierte Reaktionsexperimente nach dem in Kapitel 6.4.1 angegebenen Ablauf durchgeführt. Die Betrachtung der Entwicklung des Acroleinumsatzes sowie der Acrylsäureausbeute als Funktion der Reaktortemperatur über eine Abfolge von drei Zyklen erlaubt innerhalb eines kurzen Versuchszeitraums Aussagen über die Performance eines Katalysators treffen zu können. Mit dem Begriff der Performance werden mehrere Charakteristika eines Katalysators zusammengefasst. Hohe Ausbeuten und geringe Desaktivierung zeichnen im Allgemeinen eine gute Performance aus. Ein einzelner TPReaktions-Zyklus liefert die temperaturabhängigen Umsatz- und Ausbeutekurven. Auf Basis dessen können katalytisch aktive Materialien z.B. anhand von Lage und Wert des Ausbeutemaximums beurteilt und miteinander verglichen werden. Darüber hinaus erlaubt die mehrfache Durchführung der beschriebenen Zyklen auch eine Beurteilung der Langzeitstabilität. Verändert sich Lage und/oder Ausprägung der beobachtbaren Maxima, lässt dies Schlüsse auf eine Aktivierung oder Desaktivierung des Katalysators zu. Die gesamte Rampe überstreicht ein Temperaturfenster, das deutlich über die Temperatur hinaus reicht, bei der das Maximum der Acrylsäureausbeute liegt. Der hierbei durchlebte thermische Stress, so wird angenommen, ist äquivalent zu einer langen Laufzeit bei niedrigerer Dauerbetriebstemperatur. Katalysatoren, deren Performance sich über mehrere Zyklen nicht verschlechtert, können auch im isothermen Dauerbetrieb als langzeitstabil angesehen werden. Derartige Experimente stellen keinen vollwertigen Ersatz für Langzeittests dar, stellen aber eine elegante Methode für eine Vorauswahl dar. Weiterhin soll evaluiert werden, in welcher Art und Weise ein Wasserzusatz während der kinetischen Untersuchungen sich auf die verschieden präparierten Katalysatoren auswirkt. Aus vorhergehenden Arbeiten ist bekannt, dass Wasser die Performance von sprühgetrockneten Mischoxidkatalysatoren deutlich zu steigern vermag. Man beobachtet eine Zunahme der Acrylsäureausbeute sowie eine Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Temperaturen. Von diesem Effekt ist die Totaloxidation weitestgehend unbeeinflusst. Ganz eindeutig handelt es sich hier nicht um einen rein physikalischen Effekt, sondern Wasser beschleunigt die Acrylsäuredesorption und vergrößert die Zahl an Aktivzentren, was auch durch Modellierungen verifiziert werden konnte [End2009].

Es stellt sich bei den präparierten Katalysatoren die Frage, ob der bereits von Endres beobachtete Effekt auch bei den anderen Proben auftritt bzw. ob sich Unterschiede in der Ausprägung des Wassereffektes beobachten lassen. Dies ist insofern von Interesse, da die hier aufgestellte Modellhypothese der hydrothermalen Präparation davon ausgeht, dass durch

diese Route direkt OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche erzeugt werden können. Der positive Wassereffekt, der nach Endres gerade durch das Entstehen von Oberflächenhydroxylgruppen zustande kommt, wäre hier quasi direkt in den Festkörper implementiert. Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, ob der Zusatz von Wasser bei den hydrothermal präparierten Katalysatoren überhaupt noch eine Steigerung verursacht, und wenn ja, inwiefern sich diese Katalysatoren von den bekannten sprühgetrockneten Mischoxiden unterscheiden.

Exemplarisch sei das Ergebnis eines TPReaktions-Experiments im Detail erläutert. Für eine Einwaage von 50 mg des Katalysators SG erhält man für die Rampe des dritten Zyklus den in Abbildung 7-13 dargestellten Konzentrationsverlauf.

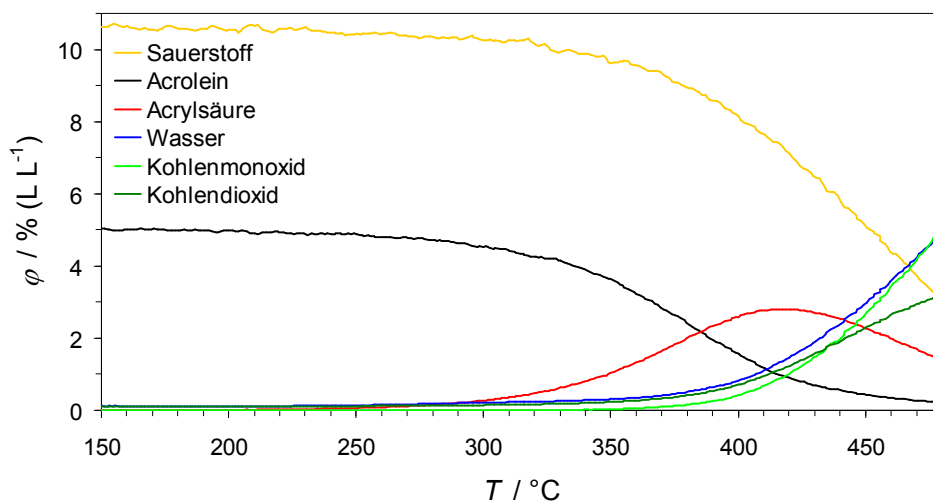


Abbildung 7-13: Konzentrationsverlauf eines dritten TPReaktions-Zyklus an 50 mg SG als Funktion der Schüttungstemperatur. Ab 300 °C zeigt sich ein zunehmender Umsatz an Acrolein und Freisetzung der Reaktionsprodukte.

Zu Beginn des Zyklus ist noch kein Umsatz beobachtbar. Erst bei 300 °C beginnt ein merklicher Umsatz von Acrolein unter Freisetzung von Acrylsäure, der mit steigender Temperatur weiter zunimmt und bei 420 °C ein Maximum durchläuft. Die Totaloxidation zu H₂O, CO und CO₂ setzt im Falle des eingesetzten Katalysators bei ca. 370 °C ein. Mit Erreichen einer Reaktortemperatur von 480 °C ist die TPReaktions-Rampe beendet. Aus derartigen Konzentrationsverläufen werden mittels der in Kapitel 6.4.3 angegebenen Gleichungen die kinetischen Kenngrößen Umsatz an Acrolein (U_{Acr}), Ausbeute an Acrylsäure (A_{Acs}) sowie die Selektivitäten zu Acrylsäure (S_{Acs}), CO (S_{CO}) und CO₂ (S_{CO_2}) ermittelt. Für die zur Erläuterung herangezogene Beispielmessung ergibt sich der in Abbildung 7-14 dargestellte Verlauf. Bei niedrigen Temperaturen kommt es noch zu keinem Umsatz an Acrolein. Dieser setzt erst bei

ca. 250 °C ein und nimmt mit der Temperatur stetig zu. 50 % Umsatz werden bei 380 °C erreicht.

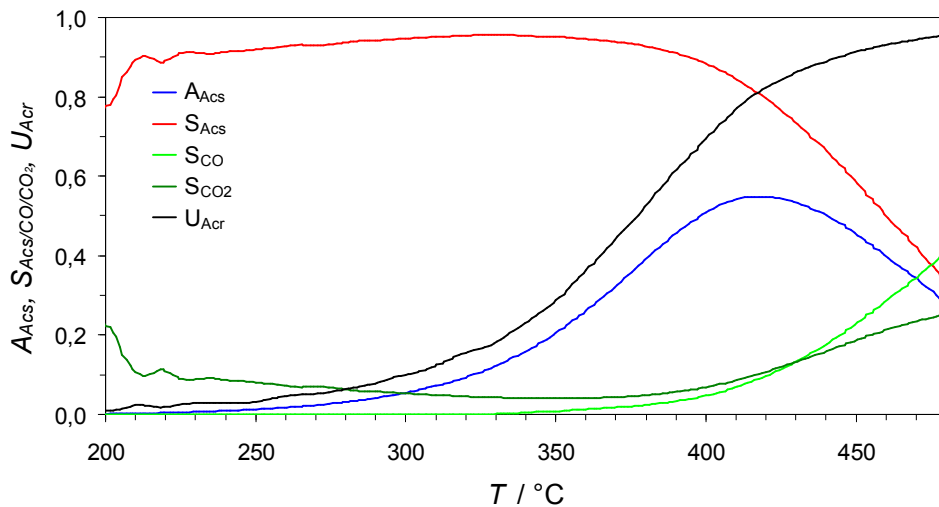


Abbildung 7-14: Aus den Volumenanteilen abgeleitete Kenngrößen U_{Acr} , A_{Acs} , S_{Acs} , S_{CO} sowie S_{CO_2} für den dritten Zyklus eines TPReaktions-Experiments an SG.

Vollumsatz ergibt sich für diesen Katalysator bei der vorliegenden Einwaage auch mit Erreichen der Maximaltemperatur nicht. Es wird ein Maximalumsatz von 96 % erreicht. Die Selektivität zu Acrylsäure liegt bis zum Einsetzen der Totaloxidation konstant bei etwa 96 % und fällt mit Einsetzen der Totaloxidation bei ca. 370 °C deutlich ab. Entsprechend zeigt die Acrylsäureausbeute mit zunehmendem Umsatz einen Anstieg bis zu ihrem Maximum von 55 % bei 420 °C. Die Elementbilanzen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff für das gewählte Beispiel sind in Abbildung 7-15 dargestellt.

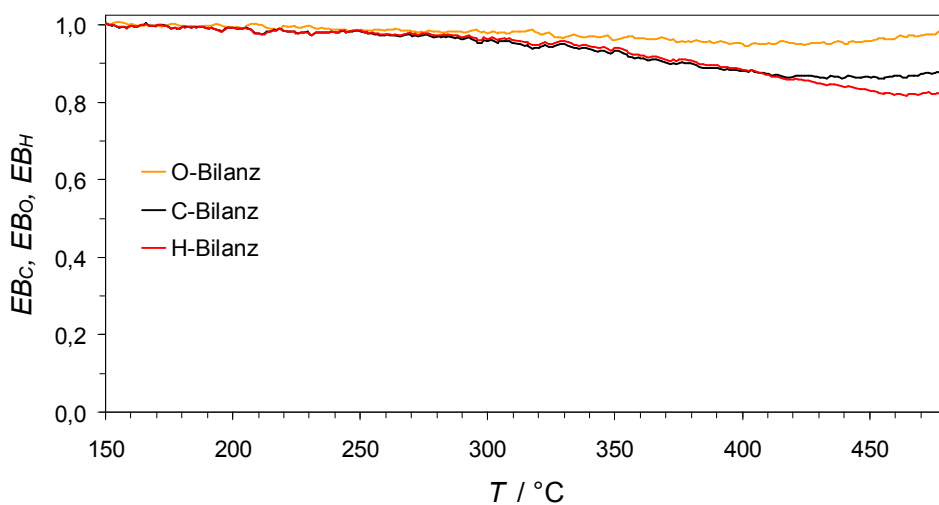


Abbildung 7-15: Elementbilanzen für Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff für die Rampe des dritten Zyklus eines TPReaktions-Experiments an 50 mg SG.

Die Bilanz für Sauerstoff weist einen Minimalwert von 95 % auf. Die Bilanzen für Kohlenstoff und Wasserstoff durchlaufen ein Minimum bei 86 % (C-Bilanz) bzw. 82 % (H-Bilanz) im Temperaturbereich um 460 °C. Für Sauerstoff ist damit eine gute Wiederfindung realisiert. Es ist davon auszugehen, dass somit alle relevanten oxygenierten Spezies berücksichtigt werden. Die schlechteren Bilanzen für Wasserstoff und Kohlenstoff legen nahe, dass im Bereich von über 400 °C im Zuge der Totaloxidation möglicherweise unberücksichtigte Kohlenwasserstoffabbaufragmente entstehen. Zusätzlich kann es auch zu einer Verkokung des Katalysators kommen. Das Abknicken der Bilanzkurven bei 370 °C deckt sich mit der einsetzenden Totaloxidation zu CO und CO₂, was die Aussage, dass unberücksichtigte Abbaufragmente für die schlechteren Bilanzen verantwortlich sind, bekräftigt. Für das Maximum der Selektivität findet sich für die Kohlenstoff- und Wasserstoffwiederfindung ein Wert von über 94 %. Insofern wird eine Interpretation der experimentellen Ergebnisse bei der Partialoxidation zu Acrylsäure nicht eingeschränkt.

In der folgenden Präsentation der Messergebnisse wird, sofern nicht anderweitige Gründe dafür sprechen, auf die Darstellung der Konzentrationsverläufe verzichtet und stattdessen die charakteristischen Größen Umsatz an Acrolein, Ausbeute an Acrylsäure und Selektivität zu Acrylsäure bzw. zu CO und CO₂ aufgeführt. Die der Auswertung zugrunde liegenden Konzentrationsverläufe können dem Anhang entnommen werden.

7.2.1 TPReaktions-Experimente ohne Wasserzusatz

7.2.1.1 Hydrothermal präparierter Katalysator

Für eine Einwaage von 50 mg der hydrothermal präparierten Probe HT ergeben sich aus dem TPReaktions-Experiment die folgenden in Abbildung 7-16 gezeigten Verläufe als Funktion der Reaktortemperatur.

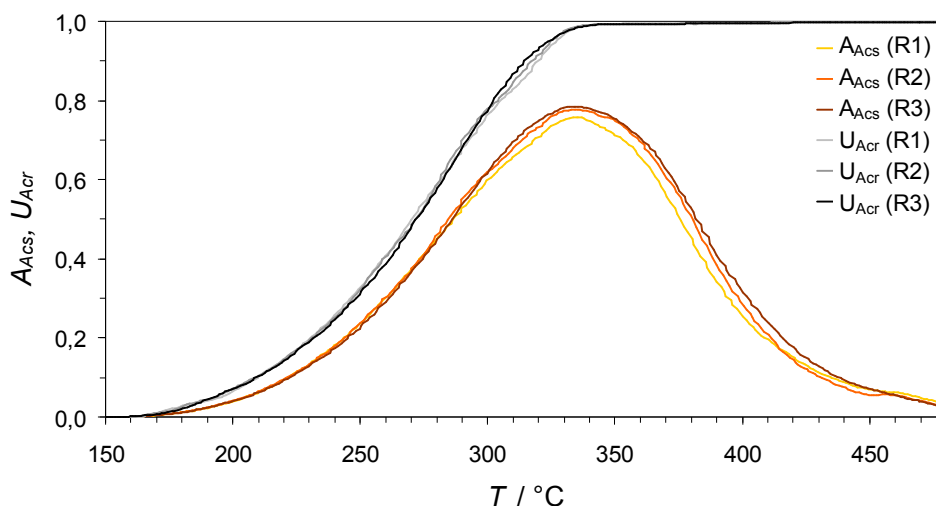


Abbildung 7-16: Umsatz an Acrolein und Ausbeute an Acrylsäure aus einem TPReaktions-Experiment mit 50 mg HT über insgesamt drei Zyklen gemäß dem in Kapitel 6.4.1 beschriebenen Ablauf. Die entsprechende Zyklenzahl ist in der Legende angegeben.

Für die drei Rampen des Experiments zeigen sich sowohl beim Umsatz als auch bei der Ausbeute nahezu identische Verläufe. Es werden 50 % Umsatz bei 273 $^\circ C$ erreicht. Das Ausbeutemaximum der ersten Rampe liegt mit 76 % hoch und wird bereits bei 336 $^\circ C$ durchlaufen. Für den zweiten und dritten Zyklus steigert sich der Maximalwert für die Ausbeute auf 79 %. Ausgehend von den Ausbeute- und Umsatzkurven erfährt der Katalysator eine geringfügige Zunahme in der Aktivität. Diese zeigt sich von der ersten zur zweiten Rampe am deutlichsten, wenngleich die Veränderungen nur wenig ausgeprägt sind.

Die Selektivitäten für Partial- und Totaloxidation liefern die in Abbildung 7-17 aufgeführten Verläufe über die drei Rampen des TPReaktions-Experiments. Die Entwicklung der Selektivitäten im Verlauf der drei Rampen zeigt für die Acrylsäure von der ersten zur zweiten Rampe eine minimale Verschiebung der Kurve zu höheren Selektivitäten. Für die erste Rampe erhält man bei einer Temperatur von 300 $^\circ C$ einen Wert von rund 90 %, der sich für die nachfolgenden Rampen auf 93 % steigert. Im Falle des Kohlendioxids beobachtet man bei ca. 450 $^\circ C$ ein Maximum der Selektivität, welches im Verlauf der Kohlenmonoxid-Selektivität nicht auftritt.

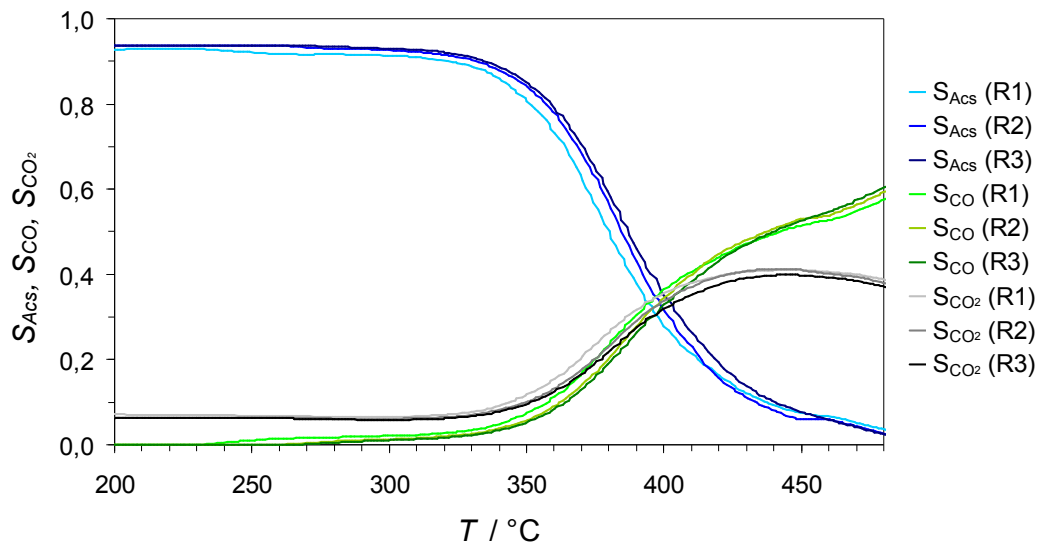


Abbildung 7-17: Selektivitäten von Total- und Selektivoxidation an 50 mg HT im Verlauf eines TPReaktions-Experiments.

Insgesamt beobachtet man für den Katalysator HT nur eine geringfügige Änderung der Performance von der ersten zur zweiten Rampe, so dass diese für die nachfolgenden Rampen als konstant angesehen werden kann.

7.2.1.2 Sprühgetrockneter Katalysator

Für eine Einwaage von 50 mg der sprühgetrockneten Probe SG ergeben sich für die drei Rampen des TPReaktions-Experiments die in Abbildung 7-18 dargestellten Verläufe. Die durch Sprühtrocknung erzeugte Probe zeigt ein deutlicheres Einfahrverhalten. Man beobachtet hier vom ersten zum zweiten Zyklus die größte Änderung. Der sigmoidale Verlauf der Umsatzkurve wird im Bereich von ca. 250 bis 440 °C steiler. Im Vergleich zeigen die nachfolgende zweite und dritte Rampe ein nahezu gleiches Bild. Das erkennbare Maximum der Ausbeute liegt für alle drei Rampen bei rund 430 °C und erreicht nach der zweiten Rampe einen nahezu konstanten Maximalwert von 54 %. Bei der Rampenendtemperatur von 480 °C wird ein maximaler Umsatz von 95 % erreicht. Die zugehörigen Selektivitäten der Selektiv- und Totaloxidation aus dem Experiment sind in Abbildung 7-19 wiedergegeben.

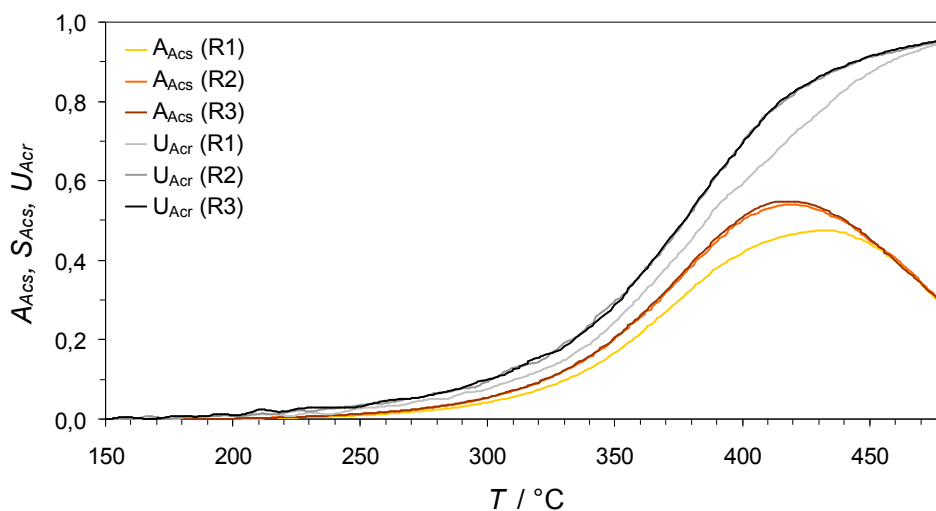


Abbildung 7-18: Umsatz an Acrolein und Ausbeute an Acrylsäure aus einem TPReaktions-Experiment mit 50 mg SG über drei Zyklen gemäß dem in Kapitel 6.4.1 beschriebenen Ablauf.

Man erhält für den sprühtrockneten Katalysator verhältnismäßig gleichartige Kurven hinsichtlich der Selektiv- und Totaloxidation über die drei Zyklen.

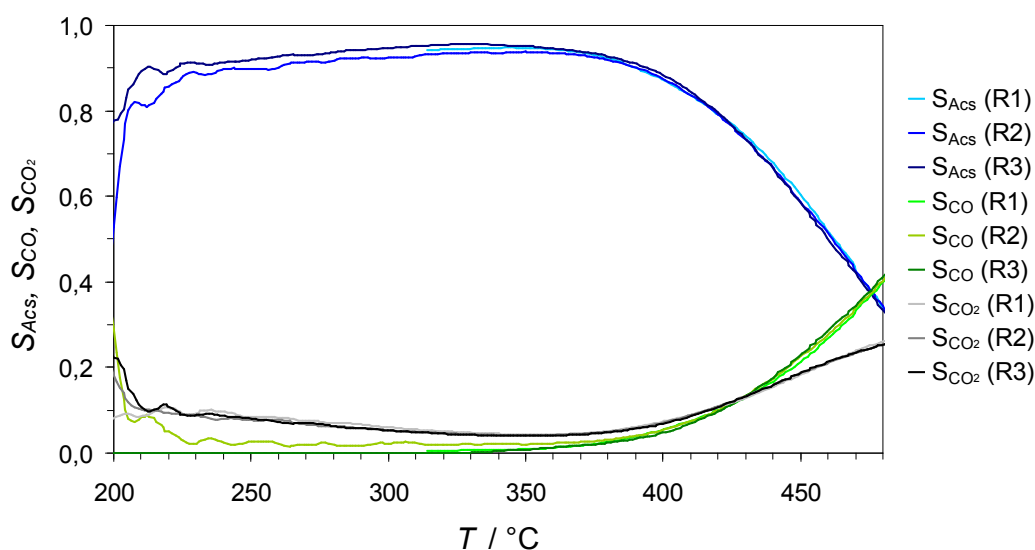


Abbildung 7-19: Selektivitäten von Total- und Selektivoxidation an 50 mg SG im Verlauf eines TPReaktions-Experiments.

Für die Selektivität zu Acrylsäure beobachtet man Maximalwerte von rund 94 % im Temperaturbereich von 300 bis 382 °C. Das in den Ausbeute- und Umsatzkurven beobachtete Einfahren des Katalysators zeigt sich in den Selektivitätsverläufen nicht.

7.2.1.3 Sprühgetrockneter und hydrothermal nachbehandelter Katalysator

Für die sprühgetrocknete und anschließend hydrothermal nachbehandelte Probe HTNB ergeben sich aus dem TPReaktions-Experiment mit 50 mg Einwaage die in Abbildung 7-20 abgebildeten Verläufe für Umsatz und Ausbeute.

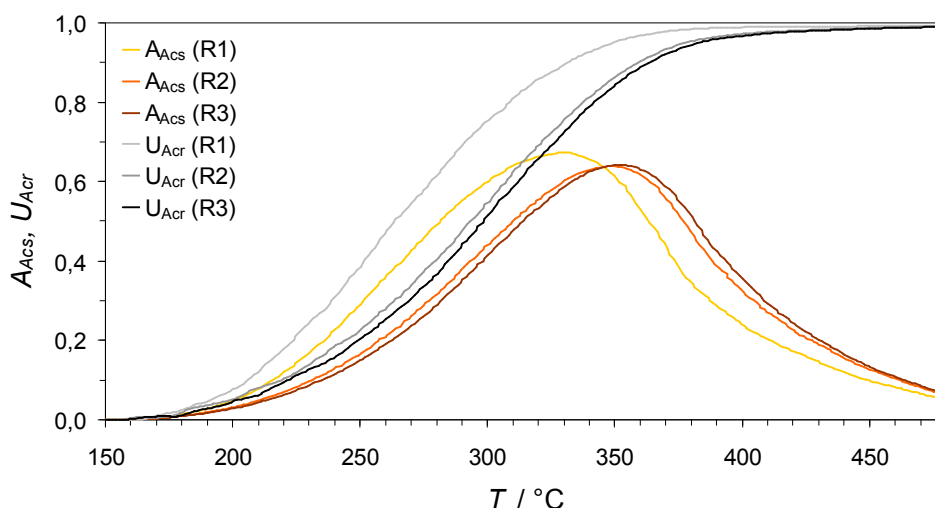


Abbildung 7-20: Umsatz an Acrolein und Ausbeute an Acrylsäure aus einem TPReaktions-Experiment mit 50 mg HTNB über insgesamt drei Zyklen gemäß dem in Kapitel 6.4.1 beschriebenen Ablauf.

Die hydrothermale Nachbehandlung des sprühgetrockneten Katalysators zeigt einen deutlichen Effekt auf die Zyklenstabilität innerhalb der TPReaktions-Experimente. Man beobachtet bei der ersten Rampe 50 % Umsatz bereits bei einer Temperatur von 264 °C. Mit den nachfolgenden Rampen verschiebt sich dieser Wert zu höheren Temperaturen von 293 °C bzw. 299 °C. Qualitativ beobachtet man nur zwischen dem ersten und zweiten Zyklus eine Veränderung der Kurvenform. Diese Entwicklung korreliert mit den Ausbeuteverläufen. Vom ersten zum zweiten Zyklus beobachtet man eine geringfügige Abnahme des Maximums, der sich für die nachfolgende Rampe auf einen konstanten Wert von 64 % einpendelt.

Abbildung 7-21 zeigt die Selektivitäten für Total- und Selektivoxidation im Verlauf der drei Rampen für den hydrothermal nachbehandelten Katalysator. Ähnlich wie beim hydrothermal präparierten Katalysator HT beobachtet man für den hydrothermal nachbehandelten sprühgetrockneten Katalysator HTNB eine deutliche Verschiebung der Kurvenverläufe zu höheren Temperaturen von der ersten zur zweiten Rampe. Diese Verschiebung schwächt sich im nachfolgenden Zyklus etwas ab. Im Temperaturbereich von 250 bis 300 °C werden Acrylsäureselektivitäten von maximal 95 % erreicht.

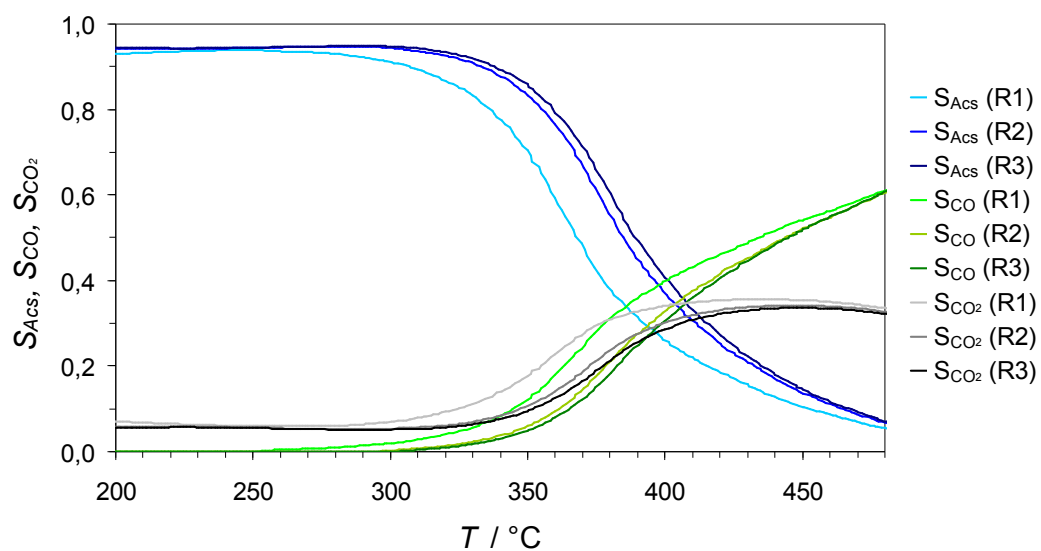


Abbildung 7-21: Selektivitäten von Total- und Selektivoxidation an 50 mg HTNB im Verlauf eines TPReaktions-Experiments.

Mit Einsetzen der Totaloxidation nimmt dieser Wert ab. Für die Selektivität zu Kohlendioxid erhält man für alle drei Zyklen ein Maximum von rund 35 % bei einer Temperatur um 450 $^\circ\text{C}$.

7.2.2 TPReaktions-Experimente mit Wasserzusatz

Für die Untersuchung des Wassereffektes werden TPReaktions-Experimente an 50 mg Katalysatorprobe in Gegenwart von 7,5 Vol.-% Wasser im Feed bestehend aus Acrolein und Sauerstoff durchgeführt. Das experimentelle Vorgehen sowie die Auswertung entsprechen dem in Kapitel 6.4.1 beschriebenen Prozedere.

7.2.2.1 Hydrothermal präparierter Katalysator

Die Ausbeute- und Umsatzkurven für ein TPReaktions-Experiment unter Zusatz von 7,5 Vol.-% Wasser an 50 mg des hydrothermal präparierten Katalysators HT sind in Abbildung 7-22 dargestellt.

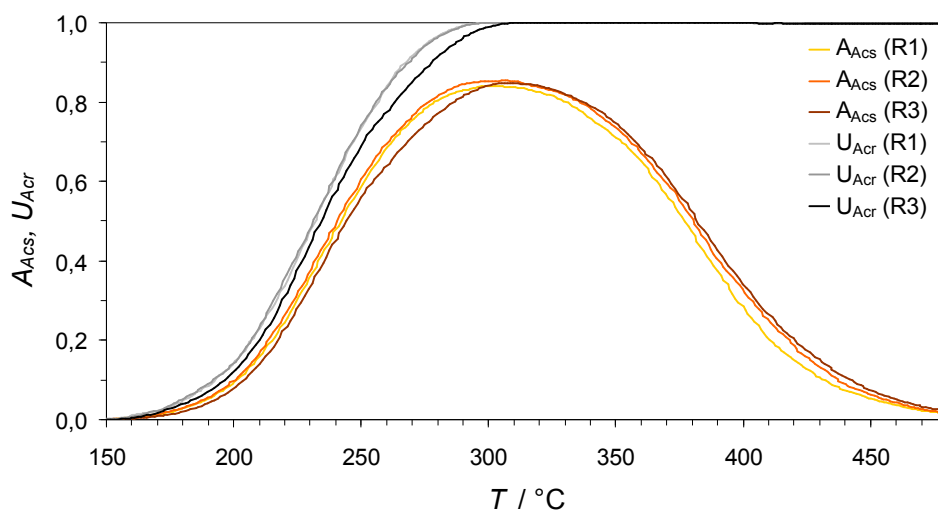


Abbildung 7-22: Umsatz an Acrolein und Ausbeute an Acrylsäure aus einem TPReaktions-Experiment mit Wasser an 50 mg HT über insgesamt drei Zyklen gemäß dem in Kapitel 6.4.1 beschriebenen Ablauf.

Man beobachtet nur einen geringfügigen Einfahrvorgang zwischen erstem und zweitem Zyklus. 50 % Umsatz werden ab dem zweiten Zyklus bei einer Temperatur von 232 °C erreicht. Man erhält Vollumsatz ab 300 °C. Für das Maximum der Ausbeute erhält man in Gegenwart von 7,5 Vol.-% Wasser einen Wert von 88 %, der bei 300 °C erreicht wird. Für die aus den Konzentrationsprofilen errechneten Selektivitäten als Funktion der Temperatur erhält man die in Abbildung 7-23 dargestellten Verläufe. Auch hier beobachtet man nur geringfügige Einfahrvorgänge. Die Kurven für die Selektivitäten zu Acrylsäure, CO und CO₂ sind für alle drei Rampen nahezu deckungsgleich. Für die Selektivität zu Acrylsäure erhält man im Temperaturbereich von 250 bis 300 °C einen Maximalwert von 93 %.

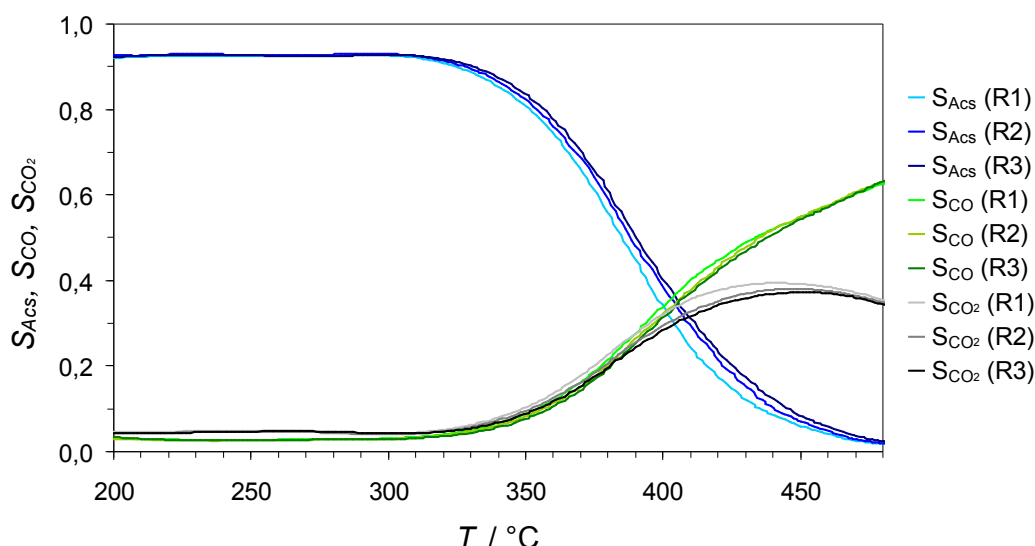


Abbildung 7-23: Selektivitäten von Total- und Selektivoxidation an 50 mg HT im Verlauf eines TPReaktions-Experiments mit Wasser.

Ebenso durchläuft die Selektivität zu CO_2 ein Maximum, das mit 37 % bei 450 °C liegt. Die Selektivität zu CO hingegen steigt mit Einsetzen der Totaloxidation kontinuierlich mit der Temperatur an. Am Rampenende bei 480 °C werden 63 % des Acroleins zu CO umgesetzt.

7.2.2.2 Sprühgetrockneter Katalysator

Für den sprühgetrockneten Katalysator SG ergeben sich bei einer Einwaage von 50 mg für das TPReaktions-Experiment in Gegenwart von 7,5 Vol.-% Wasser für den Umsatz an Acrolein und die Ausbeute an Acrylsäure die in Abbildung 7-24 dargestellten Verläufe. Hier zeigt sich, wie auch beim Experiment ohne Wasser, ein deutliches Einfahrverhalten, das sich in einer Zunahme der Aktivität des Katalysators manifestiert. Man beobachtet im zweiten Zyklus in der Umsatzkurve eine deutliche Verschiebung des Kurvenverlaufs. 50 % Umsatz werden im ersten Zyklus erst bei 367 °C erreicht, ab dem zweiten verschiebt sich diese Marke jedoch auf 340 °C. Der Einfahrvorgang vollzieht sich vollständig innerhalb des ersten TPReaktions-Zyklus. Eine entsprechende Entwicklung ist auch in den Ausbeutekurven für Acrylsäure sichtbar. Betrachtet man Lage und Wert der Ausbeutemaxima, erhält man im ersten Zyklus ein Maximum von 48 % bei 418 °C, das mit dem zweiten und dritten Zyklus auf 56 % bei 398 °C anwächst. Für die Selektivitäten der Partial- und Totaloxidation erhält man für den sprühgetrockneten Katalysator die in Abbildung 7-25 gezeigten Verläufe. Es ist auffällig, dass man für die drei Zyklen nahezu identische Kurven erhält, die das in den Ausbeute- und Umsatzkurven offenbarte Einfahrverhalten nicht zeigen.

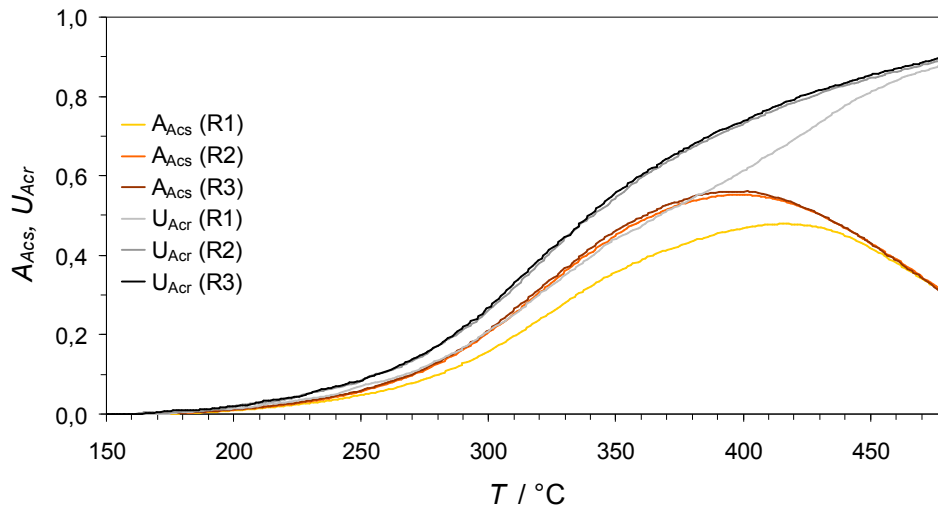


Abbildung 7-24: Umsatz an Acrolein und Ausbeute an Acrylsäure aus einem TPReaktions-Experiment mit Wasser an 50 mg SG über insgesamt drei Zyklen gemäß dem in Kapitel 6.4.1 beschriebenen Ablauf.

Man erhält für die Selektivität zu Acrylsäure ein Maximum von 98 % bei einer Temperatur von 300 bis 350 °C. Für die Selektivitäten von CO und CO₂ ist kein Maximum beobachtbar.

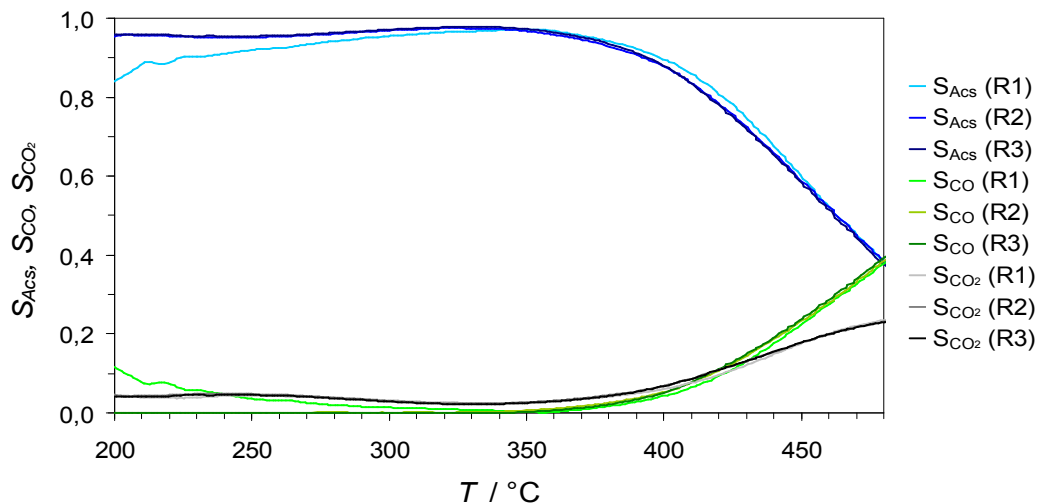


Abbildung 7-25: Selektivitäten von Total- und Selektivoxidation an 50 mg SG im Verlauf eines TPReaktions-Experiments mit Wasser.

Man erhält als Maximalwert am Rampenende 39 % bzw. 23 %. Bei dem erwähnten Einfuhrvorgang handelt es sich um eine reine Zunahme der Aktivität des Katalysators, welche die Selektivitäten von Total- und Partialoxidation nicht beeinflusst.

7.2.2.3 Sprühgetrockneter und hydrothermal nachbehandelter Katalysator

50 mg des sprühgetrockneten und hydrothermal nachbehandelten Katalysators HTNB zeigen im TPReaktions-Experiment mit Zusatz von 7,5 Vol.-% Wasser die in Abbildung 7-26 dargestellten Umsatz- und Ausbeutekurven.

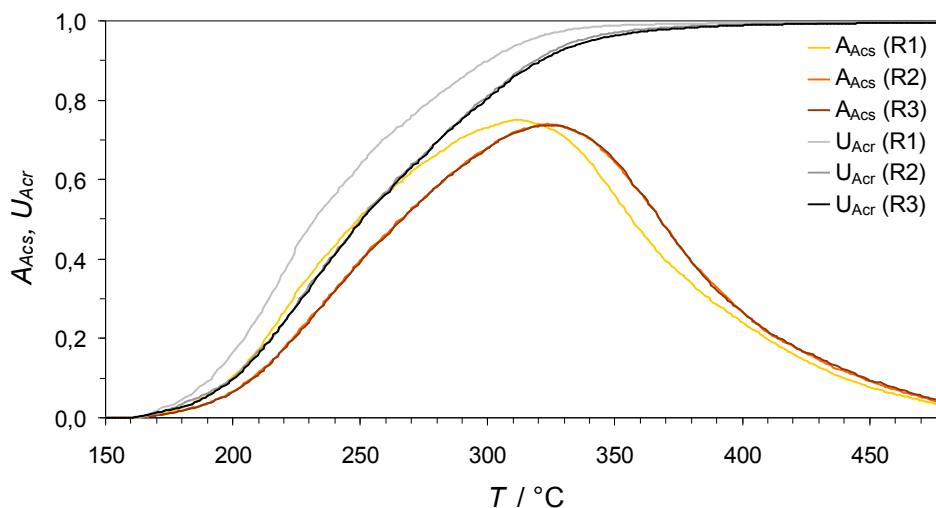


Abbildung 7-26: Umsatz an Acrolein und Ausbeute an Acrylsäure aus einem TPReaktions-Experiment mit Wasser an 50 mg HTNB über insgesamt drei Zyklen gemäß dem in Kapitel 6.4.1 beschriebenen Ablauf.

Bei der hydrothermal nachbehandelten Katalysatorprobe beobachtet man den umgekehrten Fall, wie er bei der sprühgetrockneten Probe auftritt. Man erhält für die zweite und dritte Rampe nahezu identische Kurvenverläufe, die jedoch im Vergleich mit der ersten Rampe zu höheren Temperaturen verschoben sind. 50 % Umsatz werden im ersten Zyklus bei einer Temperatur von 233 °C erreicht. Für den zweiten und dritten Zyklus verschiebt sich dieser Wert auf 250 °C. Eine entsprechende Entwicklung findet sich auch im Verlauf der Ausbeute an Acrylsäure wieder. Betrachtet man die Maxima der Kurven, so erhält man im ersten Zyklus 75 % bei 313 °C und für die beiden nachfolgenden 74 % bei 324 °C.

Die in Abbildung 7-27 dargestellten Selektivitäten der Partial- und Selektivoxidation zeigen nur eine Veränderung von der ersten zur zweiten Rampe. Im Vergleich beobachtet man sowohl für die Partial- als auch für die Totaloxidation zwischen erstem und zweitem Zyklus eine Verschiebung der Selektivitätsverläufe zu höheren Temperaturen. Das Maximum der Selektivität zu Acrylsäure liegt mit 93 % im Temperaturbereich von 250 bis 300 °C. Für alle nachfolgenden Rampen sind die Selektivitätskurven deckungsgleich. Für die Totaloxidation beobachtet man im Temperaturbereich von über 410 °C keine Abhängigkeit von der durchgeführten Zyklenzahl.

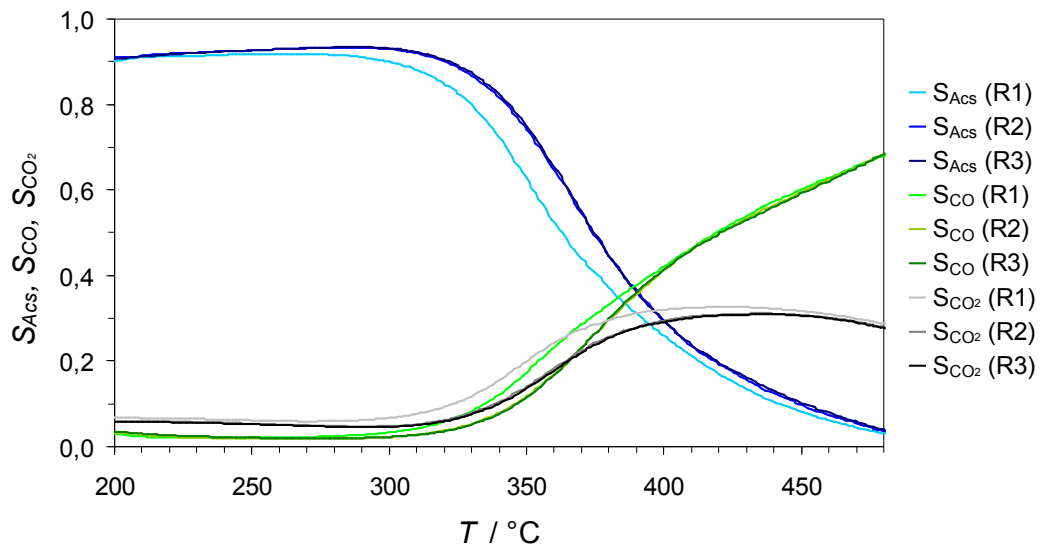


Abbildung 7-27: Selektivitäten von Total- und Selektivoxidation an 50 mg HTNB im Verlauf eines TPReaktions-Experiments mit Wasser.

Für die Totaloxidation beobachtet man im Temperaturbereich von über 410 $^\circ C$ keine Abhängigkeit von der durchgeführten Zyklenzahl.

7.2.3 Diskussion der Ergebnisse der TPReaktions-Experimente

Alle drei präparierten Katalysatorproben haben sich im Rahmen der TPReaktions-Experimente hinsichtlich der Partialoxidation von Acrolein als aktive Katalysatoren erwiesen. Sie unterscheiden sich jedoch in der gezeigten Aktivität deutlich voneinander. Weiterhin führt ein Wasserzusatz bei allen drei Proben zu einer deutlichen Steigerung der Performance. Auch dieser Effekt ist im Vergleich der Katalysatoren untereinander verschieden stark ausgeprägt. Nachfolgend soll erst eine vergleichende Betrachtung der Performance der drei Proben gegeben werden und im Anschluss der Einfluss von Wasser betrachtet werden.

7.2.3.1 Der Einfluss der Präparationsmethode

Die drei präparierten Proben zeigen, trotz vergleichbarer Stöchiometrie, deutliche Unterschiede in ihrer Performance. In Abbildung 7-28 sind Ausbeute an Acrylsäure und Umsatz an Acrolein des dritten Zyklus aus den vorhergehend gezeigten TPReaktions-Experimenten ohne Wasserzusatz für alle drei Proben gemeinsam dargestellt.

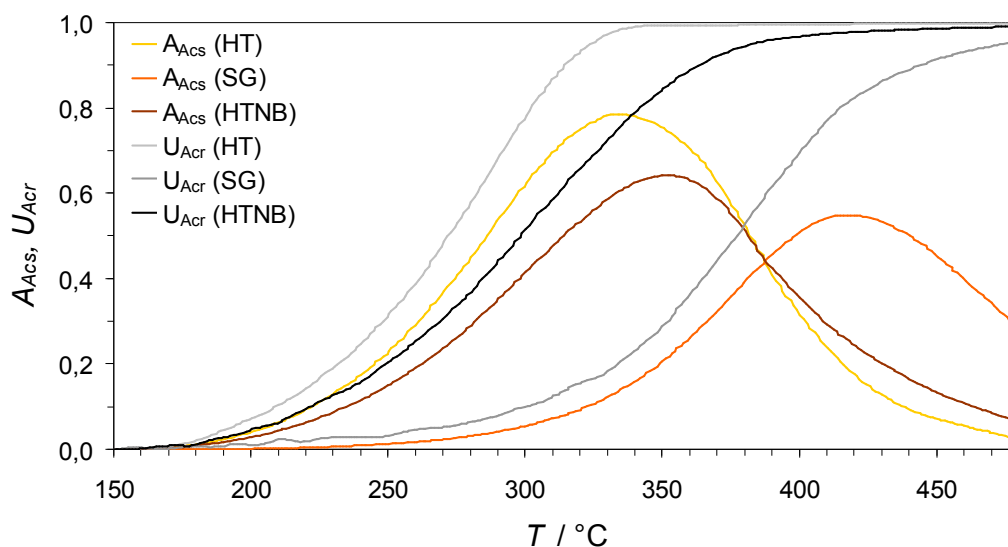


Abbildung 7-28: Gemeinsame Auftragung der erhaltenen Umsatz- und Ausbeutekurven aus den vorgestellten TPReaktions-Experimenten. Es sind die Daten des dritten Zyklus abgebildet. Alle weiteren experimentellen Details können Kapitel 7.2.1 entnommen werden.

Im direkten Vergleich zeigt sich ein deutlicher Aktivitätsunterschied zwischen den Proben durch die unterschiedlichen Verläufe der Ausbeute- und Umsatzkurven. Die sprühgetrocknete Katalysatorprobe SG liefert mit 54 % das geringste Ausbeutemaximum bei einer Temperatur von 421 °C. Der hydrothermal präparierte Katalysator HT hingegen ist signifikant aktiver: sein Ausbeutemaximum beträgt 79 % und wird bei einer deutlich niedrigeren Temperatur von

336 °C durchlaufen. In der Reihe der drei Katalysatoren zeigt damit der hydrothermal präparierte Katalysator HT die höchste Performance im TPReaktions-Experiment.

Wird der sprühgetrocknete Katalysator nachträglich einer hydrothermalen Nachbehandlung unterzogen, steigert dies die katalytische Performance enorm. Die Ausbeutekurve liegt hier zwischen denen der SG- und der HT-Probe, wobei ein Maximum von 64 % bei einer Temperatur von 352 °C beobachtet wird. Die zugehörigen Selektivitäten von Total- und Partialoxidation der drei Proben sind gemeinsam in Abbildung 7-29 dargestellt.

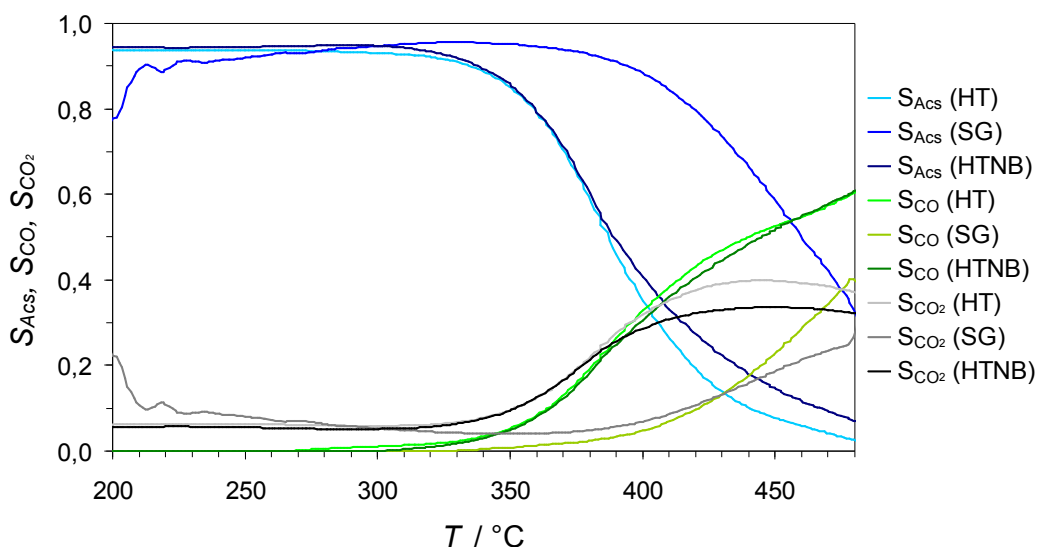


Abbildung 7-29: Gemeinsame Auftragung der Selektivitäten von Partial- und Totaloxidation aus den vorgestellten TPReaktions-Experimenten. Es sind die Daten des dritten Zyklus abgebildet. Alle weiteren experimentellen Details können Kapitel 7.2.1 entnommen werden.

Alle drei Proben liefern im Experiment vergleichbare Selektivitätsmaxima für Acrylsäure von rund 95 %. Deutliche Unterschiede zeigen sich jedoch in der Temperatur, bei welcher die Totaloxidation einsetzt. Die einsetzende Totaloxidation manifestiert sich in einem Ansteigen der Selektivität zu Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid und entsprechend abfallenden Selektivitäten zu Acrylsäure. Sowohl die hydrothermal präparierte als auch die hydrothermal nachbehandelte Probe zeigen auffallend ähnliche Kurven, die sich in Verlauf und Lage deutlich von denen der sprühgetrockneten unterscheiden. Bei den Proben HT und HTNB setzt die Totaloxidation bei etwa 310-320 °C ein, bei der sprühgetrockneten Probe hingegen erst bei 370-380 °C. Hinsichtlich der Selektivitäten von Total- und Partialoxidation erscheinen die Proben HT und HTNB wenig unterscheidbar. Die Ausbeuteunterschiede zwischen diesen beiden resultieren damit hauptsächlich aus unterschiedlichen Umsatzgraden.

Tabelle 7-5 gibt eine Übersicht über die charakteristischen kinetischen Kennwerte der Proben. Aufgelistet ist einerseits die Temperatur, bei welcher ein Umsatz an Acrolein von 50 % erreicht wird, als auch die maximale Ausbeute an Acrylsäure und die Temperatur, bei welcher diese erreicht wird.

Tabelle 7-5: Auflistung charakteristischer Kenndaten aus TPReaktions-Experimenten an den drei Katalysatorproben.

	T (50 % U_{Acr})	$A_{Acs,max}$	T ($A_{Acs,max}$)	BET-Oberfläche
	/ °C	/ %	/ °C	/ m²g⁻¹
HT	272	0,79	334	30
HTNB	299	0,64	352	99-138
SG	377	0,55	418	3-4

Die in Kapitel 7.1.3 präsentierten Ergebnisse der Stickstoffphysisorption ergaben für die drei Proben sehr unterschiedliche spezifische Oberflächen. Die sprühgetrocknete Probe SG zeigt mit 3-4 m²g⁻¹ die niedrigste spezifische Oberfläche. Der hydrothermal präparierte Katalysator HT zeigt mit 30 m²g⁻¹ eine bedeutend höhere spezifische Oberfläche. Die in den TPReaktionen offenbarte höhere Performance des hydrothermalen Katalysators im Vergleich zum sprühgetrockneten ist insofern nicht verwunderlich, da bei den Experimenten identische Einwaagen von 50 mg verwendet wurden. Die drei Proben unterscheiden sich, da diese verschieden hohe spezifische Oberflächen aufweisen, in ihrer für die Reaktion zur Verfügung stehenden, absoluten Oberfläche. Gleiche Oberflächendichte an Reaktionszentren und gleichartiges mikrokinetisches Verhalten der Proben vorausgesetzt, sollte diejenige Probe mit der höchsten spezifischen Oberfläche, bei identischer Temperatur auch den höchsten Umsatz zeigen. Gleiches gilt für das Ausbeutemaximum. Die Experimente konnten zeigen, dass zwar die Probe mit der geringsten spezifischen Oberfläche auch die geringste Performance zeigt, aber gerade die Probe mit der höchsten Performance nicht auch die größte spezifische Oberfläche aufweist. Katalytisch ist die HT-Probe aktiver, die HTNB-Probe hingegen weist eine um den Faktor drei bis vier größere spezifische Oberfläche auf. Ein reiner Oberflächeneffekt kann für die kinetischen Unterschiede der Katalysatoren demzufolge nicht verantwortlich gemacht werden.

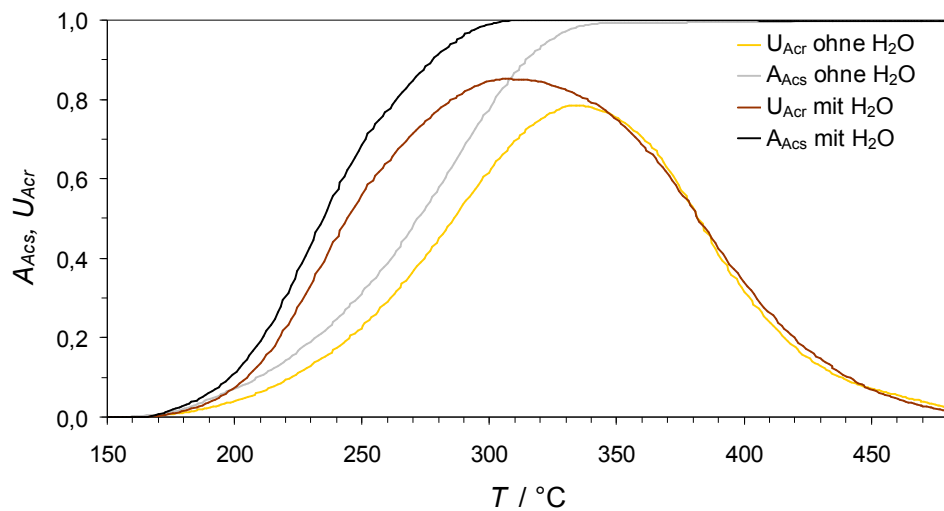
Speziell beim Vergleich der Proben HT und HTNB fallen die identischen Selektivitäten auf. Die höhere Aktivität der Probe HT kann nur erklärt werden, wenn hier absolut gesehen eine höhere Anzahl an aktiven Zentren vorliegt. Die deutlich höhere spezifische Oberfläche der Probe HTNB ist nicht ausreichend, um eine vergleichbare Zahl an Aktivzentren bereitzustellen, woraus der Unterschied in der Acrylsäureausbeute resultiert. Aus den XRD-Untersuchungen der Katalysatoren (Kapitel 7.1.4) konnten zwei Reflexe bei $2\theta = 22^\circ$ und 45°

identifiziert werden, die in der Literatur einer orthorhombischen Mo-V-Phase zugeordnet werden. Nimmt man die Intensität der Reflexe im XRD als Anhaltspunkt für den Anteil dieser Phase am Festkörper an, dann wäre in der sprühgetrockneten Probe der geringste Anteil zu erwarten. Die hydrothermal nachbehandelte Probe lässt einen höheren Anteil vermuten und die hydrothermal präparierte Probe zeigt die intensivsten Reflexe und sollte demnach den höchsten Anteil an orthorhombischer Mo-V-Phase enthalten. Die katalytische Aktivität verläuft hierzu analog.

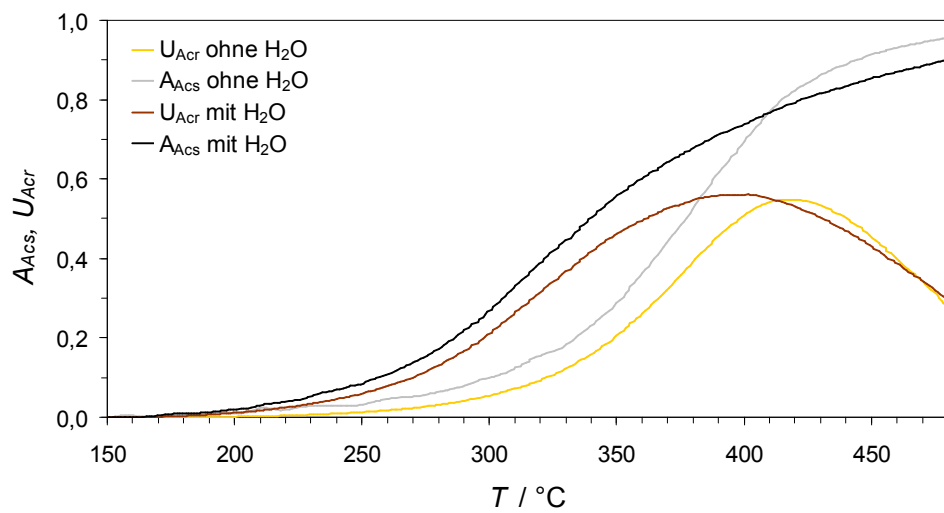
7.2.3.2 Der Einfluss von Wasser

Dass ein Zusatz von Wasser während den TPReaktions-Experimenten einen positiven Effekt auf die Performance von sprühgetrockneten Mischoxiden hat, ist bereits bekannt und wurde in der Dissertation von Endres intensiv diskutiert [End2009]. Ausgehend hiervon stellt sich die Frage, ob dieser positive Effekt einer Wasserzugabe auf die in Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Katalysatorproben ebenfalls vorhanden ist, es sich also nicht um einen probenspezifischen Effekt handelt, und ob sich hier qualitativ und quantitativ erfassbare Unterschiede herausarbeiten lassen. Der sprühgetrocknete Katalysator dient hierbei als Referenz, da es sich um ein im Arbeitskreis bekanntes und gut untersuchtes Katalysator-Modellsystem handelt. Für die nachfolgende Diskussion des Wassereffekts ist für jede Katalysatorprobe die dritte Rampe eines TPReaktions-Experiments sowohl mit als auch ohne Zusatz von Wasser gegenübergestellt.

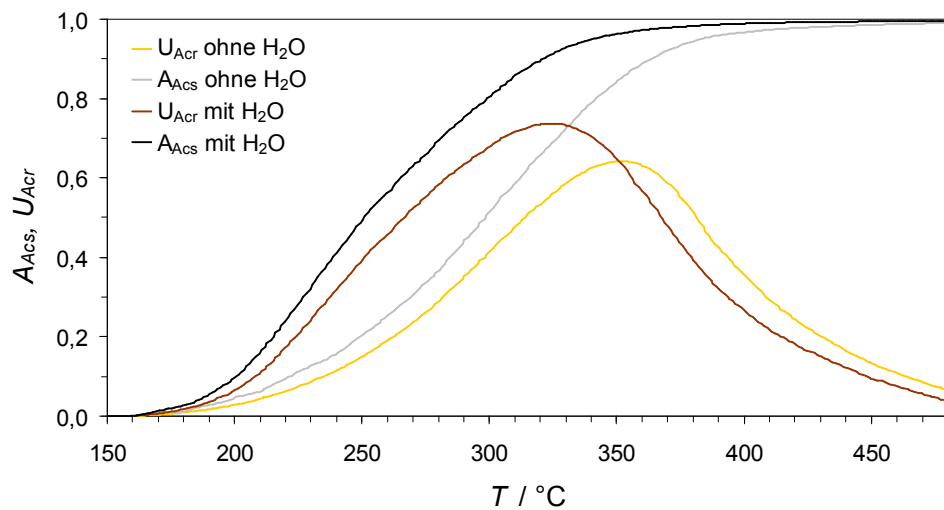
Für alle drei Proben zeigt sich im direkten Vergleich, dass die Performance des Katalysators durch Zugabe von Wasser im Feed deutlich gesteigert werden kann (Abbildung 7-30). Bei Wasserzugabe beobachtet man bei allen untersuchten Katalysatorproben eine Verschiebung der Umsatzkurven zu niedrigeren Temperaturen. Die zugehörigen Ausbeutekurven für Acrylsäure zeigen ein analoges Verhalten. Darüber hinaus erhöht sich das Maximum bei gleichzeitiger Verschiebung zu niedrigerer Temperatur. Die Erhöhung des Maximums geht mit einer Verbreiterung der Kurvenform einher. Ungeachtet dieser steigernden Wirkung verändert eine Wasserzugabe nicht die bereits aus den TPReaktions-Experimenten abgeleitete Reihenfolge hinsichtlich der Performance. Auch mit Wasser zeigt der hydrothermal präparierte Katalysator die höchste Aktivität und der sprühgetrocknete Katalysator die geringste. Dass der Wassereffekt quasi über die Präparation in den Katalysator implementiert werden kann, kann somit nicht bestätigt werden. Wäre dies der Fall, sollte eine gesonderte Wasserzugabe in den Feed auf derartige Katalysatoren keinen, oder nur einen geringen, Effekt ausüben. Es ist aber ein deutlich ausgeprägter Wassereffekt bei allen drei Proben beobachtbar.



HT

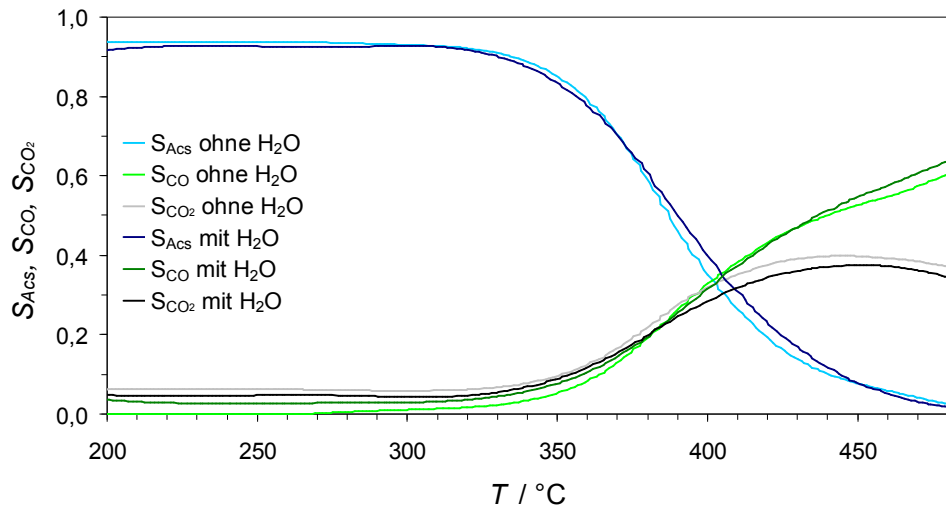


SG

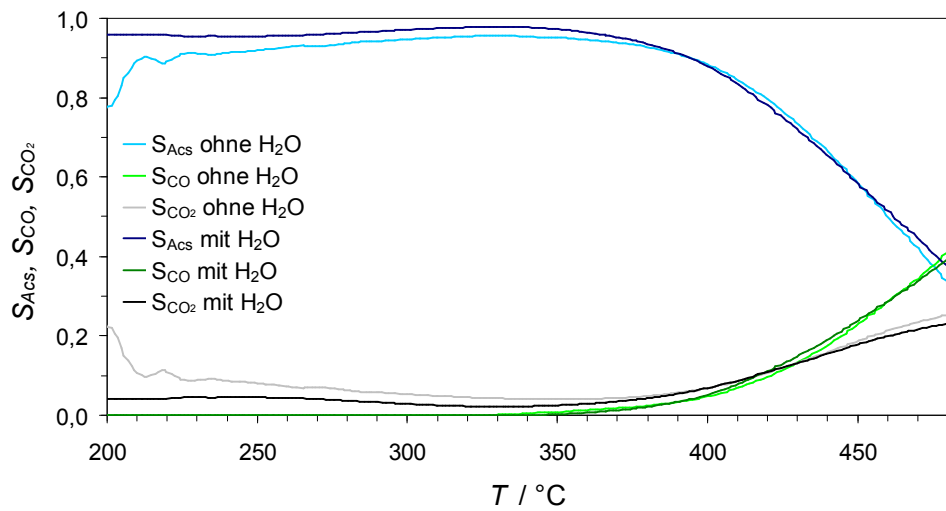


HTNB

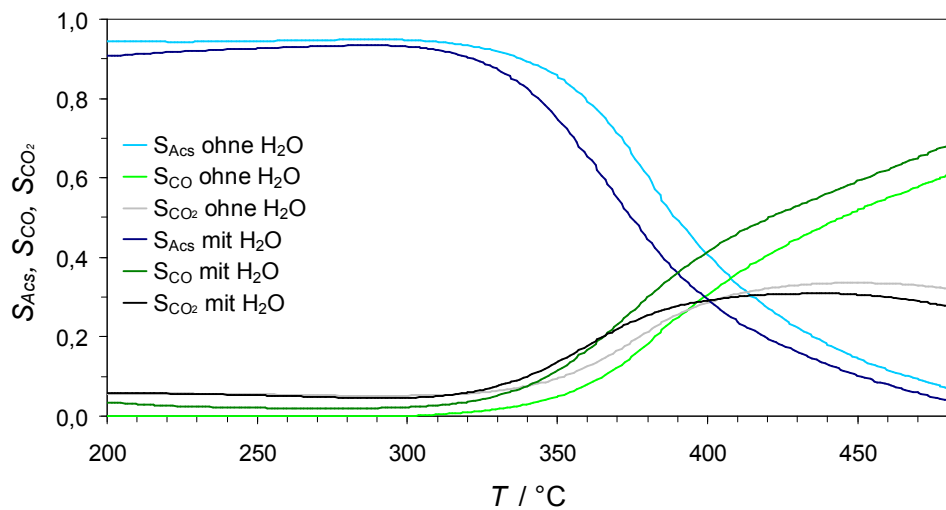
Abbildung 7-30: Auftragung des Umsatzes an Acrolein und der Ausbeute an Acrylsäure als Funktion der Reaktortemperatur. Dargestellt sind ausschließlich Rampen des dritten Zyklus der in Kapitel 7.2.1 und 7.2.2 gezeigten TPReaktions-Experimente ohne und mit 7,5 Vol.-% Wasser im Feed.



HT



SG



HTNB

Abbildung 7-31: Auftragung der Selektivitäten zu Acrylsäure, CO und CO₂ als Funktion der Reaktortemperatur. Dargestellt sind ausschließlich Rampen des dritten Zyklus der in Kapitel 7.2.1 und 7.2.2 gezeigten TPReaktions-Experimente ohne und mit 7,5 Vol.-% Wasser im Feed.

Die Selektivitäten zu Acrylsäure, CO und CO₂ zeigen hingegen nur teilweise eine gleichartige Beeinflussung durch die Wasserzugabe. In Abbildung 7-31 sind die entsprechenden Kurven aus den TPReaktions-Experimenten für die verschiedenen Proben aufgeführt. Wie aus den Auftragungen ersichtlich ist, zeigen die hydrothermale und die sprühgetrocknete Katalysatorprobe hinsichtlich ihrer Selektivitätsverläufe keine nennenswerte Beeinflussung bei einer Zugabe von zusätzlichem Wasser. Die Kurvenzüge der TPReaktions-Experimente mit und ohne Wasser liegen in guter Näherung aufeinander. Ein etwas anderes Verhalten zeigt die hydrothermal nachbehandelte Probe: ein Zusatz von Wasser führt hier zu einer Verschiebung aller Selektivitätsverläufe um ca. 15 °C zu niedrigeren Temperaturen.

Im Falle der Proben HT und SG folgt, dass der positive Effekt einer Wasserzugabe in einer reinen Aktivitätszunahme zu suchen ist. Wie die Experimente zeigen konnten, sind die Selektivitäten von Partial- und Totaloxidation unbeeinflusst. Für die hydrothermal nachbehandelte Probe liegt eine Überlagerung von Aktivitätssteigerung und Veränderung der Selektivitäten vor, die sowohl die Ausbeute- und Umsatzunterschiede als auch Selektivitätsverschiebungen verursachen. Dabei lassen sich zwei Temperaturbereiche unterscheiden: Unter 320 °C ist der Einfluss eines Wasserzusatzes auf die Selektivität minimal, die Selektivitätskurven liegen quasi aufeinander. In diesem Temperaturbereich bewegt man sich nahe dem Ausbeutemaximum, beobachtet aber dennoch eine ausgeprägte Verschiebung bei Zusatz von Wasser. Es liegt eine vergleichbare Beeinflussung wie bei den Proben SG und HT vor. Über 320 °C beginnt mit zunehmender Totaloxidation der Bereich, in dem Wasser neben einer Aktivitätssteigerung auch Einfluss auf die Selektivität hat.

7.2.3.3 Mechanistische Interpretation des Wassereffekts

Der positive Effekt von Wasser, der sich bei allen drei Proben zeigt (Abbildung 7-30), kann nicht in einer rein physikalischen Ursache begründet liegen. Wasser mag zwar die Wärmekapazität des Gasstroms erhöhen und so die Bildung von *Hot-Spots* in industriellen Reaktoren dämpfen, der experimentell verwendete Reaktor ist jedoch derart kleinskalig in seinen Abmessungen, dass eine ausgeprägte Bildung von lokal überhitzten Arealen ausgeschlossen werden kann.

Wasser chemisorbiert dissoziativ an Metalloxidoberflächen unter Bildung von Hydroxylgruppen auf der Oberfläche (Abbildung 7-32). Aus einem ursprünglich zwei Metallatome verbrückenden Sauerstoff entstehen durch Addition von Wasser zwei Hydroxylgruppen. Die dissoziative Adsorption von Wasser stellt eine Gleichgewichtsreaktion

dar und ist als solche temperatur- wie auch konzentrationsabhängig [Zan1998]. Eine Zugabe von Wasser führt zu einer Zunahme der Anzahl an Oberflächenhydroxylgruppen.

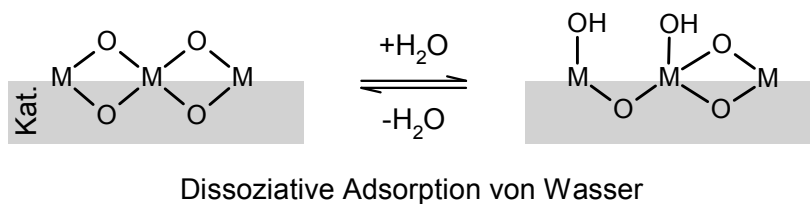


Abbildung 7-32: Dissoziative Chemisorption von Wasser an einer schematisch dargestellten Mischoxidoberfläche. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur drei Metallatome („M“) und ein Bruchteil der vorhandenen Bindungen des Oxidgitters dargestellt.

Gemäß den Arbeiten von Endres *et al.* könnten die gebildeten Hydroxylgruppen eine zentrale Rolle im Mechanismus der Partialoxidation einnehmen [End2009]. Ihre Arbeiten stellen eine Weiterentwicklung der Modelle von Kampe dar (siehe Abbildung 3-7) und liefern einen Erklärungsvorschlag für den bis dahin unberücksichtigten Wassereffekt. Die Aktivitätssteigerung bei Zusatz von Wasser resultiert hauptsächlich durch folgende Effekte:

- Wasser führt zu einer Zunahme der Hydroxylgruppenzahl auf der Oberfläche. Damit werden zusätzliche Adsorptionszentren für Acrolein geschaffen und die Aktivität gesteigert.
- Es kommt zu einer konkurrierenden Adsorption von Acrylsäure und Wasser. In Gegenwart von Wasser desorbiert Acrylsäure schneller.
- Mit der gestiegenen Aktivzentrenzahl wird nicht nur die Selektivoxidation begünstigt sondern auch die Totaloxidation von Acrolein selbst und die Folgeoxidation der gebildeten Acrylsäure. Die Selektivität ändert sich nur geringfügig.

Die zusammenfassende Darstellung der postulierten Oberflächenreaktionen bei der Partialoxidation von Acrolein kann Abbildung 7-33 entnommen werden. Im dargestellten Reaktionsnetz sind der Übersichtlichkeit halber einige Teilreaktionen vereinfacht dargestellt. Die Adsorption von Acrolein unter Ausbildung eines Oberflächenacetals und die Chemisorption von Wasser sind reversible Reaktionen, jedoch hier nicht mit Gleichgewichtspfeilen dargestellt. Auch der Sauerstoffaustausch der Katalysatoroberfläche mit dem Festkörperbulk, der Bestandteil des Kampe-Modells ist, ist nicht dargestellt. Wasser kann auf der Katalysatoroberfläche chemisorbieren und neue Oberflächen-Hydroxylgruppen bilden. Zusätzlich kommt es zu einer verstärkten Verdrängung der gebildeten Acrylsäure von der

Oberfläche durch Wasser. Die Totaloxidation von Acrylsäure wird hiervon jedoch nicht beeinflusst, was zwei verschiedene Zentren für Partialoxidation von Acrolein und Totaloxidation von Acrylsäure nahe legt [End2009].

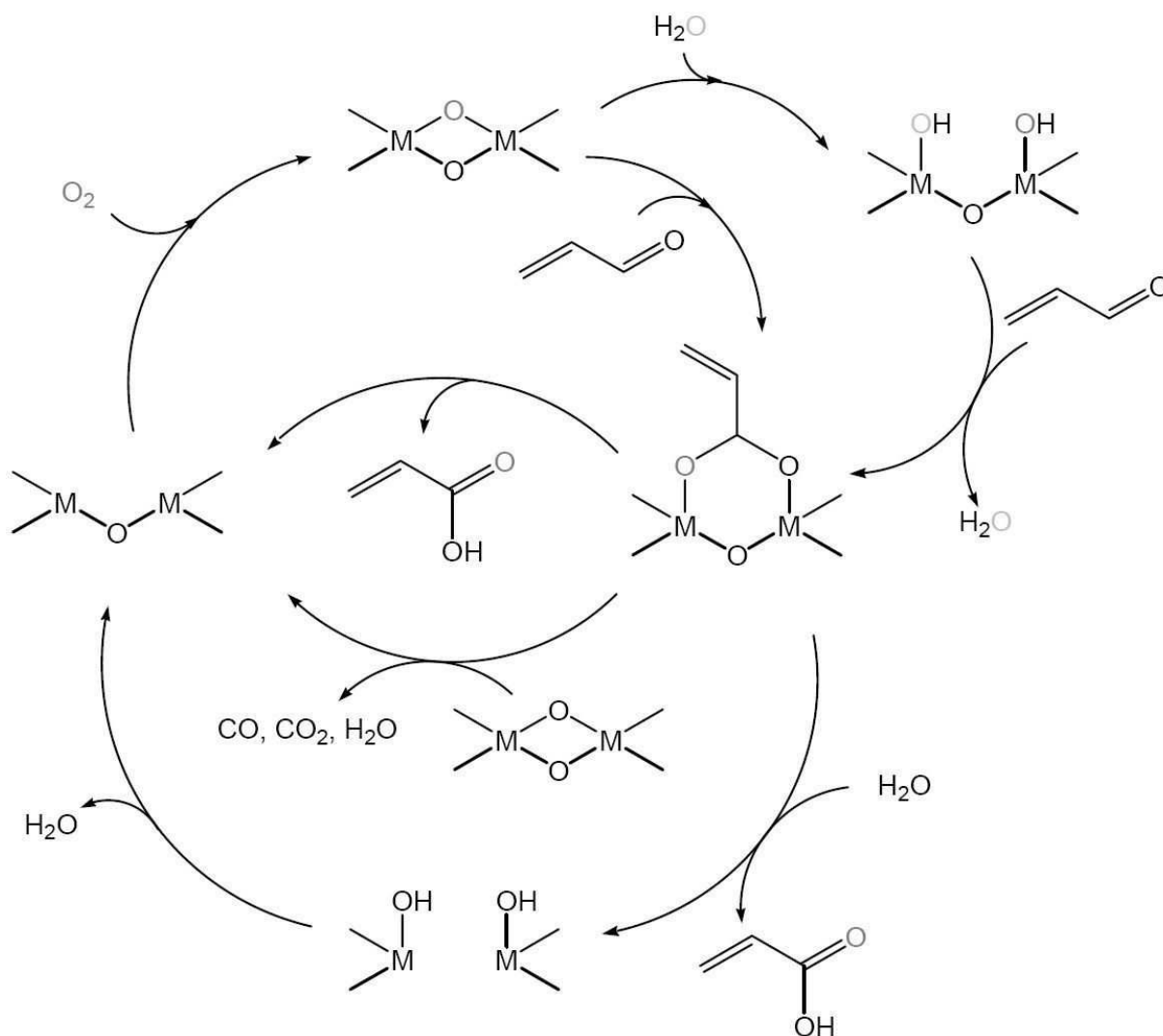
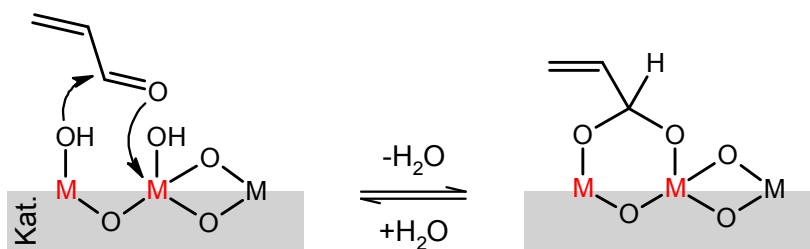


Abbildung 7-33: Zusammenfassung der postulierten Reaktionsschritte für die Partial- und Totaloxidation von Acrolein an Mischoxidkatalysatoren. Der Sauerstoffaustausch zwischen Festkörperbulk und Oberfläche und zwei Gleichgewichtsreaktionen ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht bzw. vereinfacht dargestellt [End2009].

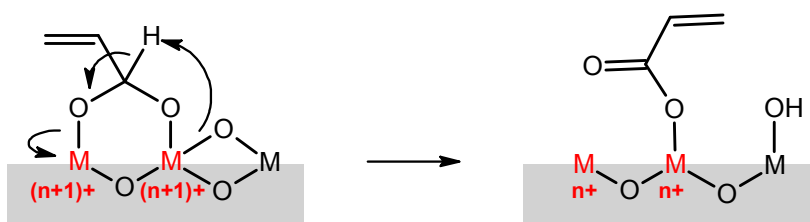
Die Lage des Gleichgewichts zwischen Wasser und Oberflächenhydroxylgruppen verschiebt sich mit steigenden Temperaturen zugunsten von freiem Wasser, weshalb die oben genannten Effekte von Wasser mit steigenden Temperaturen abnehmen und immer weniger Einfluss auf die Partialoxidation haben. Die Selektivitätsverläufe der Proben HT und SG in Abbildung 7-25 zeigen dies eindrucksvoll. Sowohl in Gegenwart von Wasser als auch ohne werden identische Selektivitätsverläufe erreicht. Die Probe HTNB weicht hiervon geringfügig ab.

Über Details der ablaufenden Partialoxidationsreaktionen von Acrolein gibt die Arbeit von Endres keine Auskunft. In Abbildung 7-34 ist ein Vorschlag für einen möglichen Mechanismus

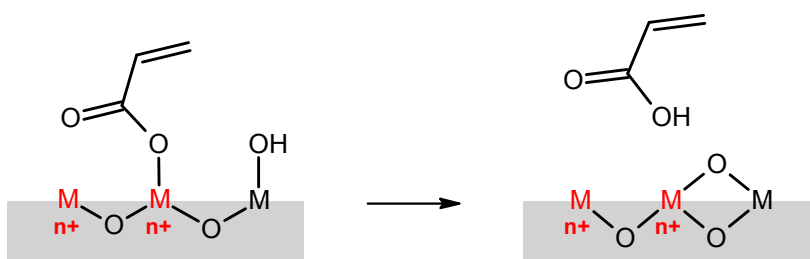
dargestellt. Als Adsorptions- und Aktivzentrum fungieren hier Oberflächenhydroxylgruppen. Im ersten Schritt kommt es zur Chemisorption des Acroleins unter Ausbildung einer sechsgliedrigen Vollacetals. Gleichzeitig wird Wasser freigesetzt. Die Reaktion ist reversibel. Die eigentliche Oxidationsreaktion wird mit der Abstraktion eines Protons durch einen direkt benachbarten, verbrückten Sauerstoff unter Bildung einer Hydroxylgruppe eingeleitet.



Chemisorption von Acrolein



Oxidation des Acroleins zum Acrylat



Protonierung des Acrylats und Desorption der Acrylsäure

Abbildung 7-34: Möglicher Mechanismus der Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an Mischoxid-Oberflächen. Als Adsorptions- und Aktivzentrum fungieren hier zwei Oberflächenhydroxylgruppen.

Unter Ausbildung eines Carbonylsauerstoffs wird ein Elektronenpaar auf das Metallatom übertragen und dieses reduziert. Es entsteht eine Acrylatspezies, welche durch elektrostatische Wechselwirkungen noch auf der Oberfläche fixiert ist. Erst nach Protonierung des Acrylats ist eine Desorption der Acrylsäure möglich. Mit steigender Verweilzeit auf der Oberfläche nimmt die Wahrscheinlichkeit für eine Folgeoxidation zu. Der von Endres

postulierte Verdrängungseffekt von Acrylsäure durch Wasser käme im oben genannten Mechanismusvorschlag derart zustande, dass die erhöhte Zahl an Oberflächenhydroxylgruppen einer Erhöhung der Oberflächenprotonenzahl gleichkommt. Einhergehend damit wird die Protonierung des gebildeten Acrylats erleichtert.

Für die Partialoxidation lässt sich ein analoger Mechanismus auch an Hydroxylgruppen-freien Zentren formulieren, die eigentliche Oxidationsreaktion und die Desorption wären hierbei formal mechanistisch identisch. Hauptunterschied ist vor allen die in Gegenwart von Wasser erhöhte Zahl an Hydroxylgruppen auf der Oberfläche. Damit einhergehend ist die Oberflächendichte an Protonen ebenfalls erhöht und Reaktionen, welche Protonenübertragungen beinhalten, werden begünstigt bzw. laufen bereits bei geringeren Temperaturen ab. Beispielsweise kann die Protonierung des gebildeten Acrylats schneller erfolgen und senkt so die Wahrscheinlichkeit einer Folgeoxidation.

Letztendlich wird bei der Partialoxidation dem Katalysator ein Sauerstoff-Atom von der Oberfläche entzogen und auf das Acrolein übertragen. Die entstandene Oberflächenleerstelle kann durch Diffusionsprozesse gemäß dem Modell von Kampe aus dem Bulk aufgefüllt werden [Kam2007b]. Die Reoxidation erfolgt durch Einbau von Sauerstoff aus der Gasphase. Es ist anzunehmen, dass der Sauerstoffeinbau analog zu dem von Merkle *et al.* vorgeschlagenen und in Abbildung 7-35 gezeigten Mechanismus verläuft.

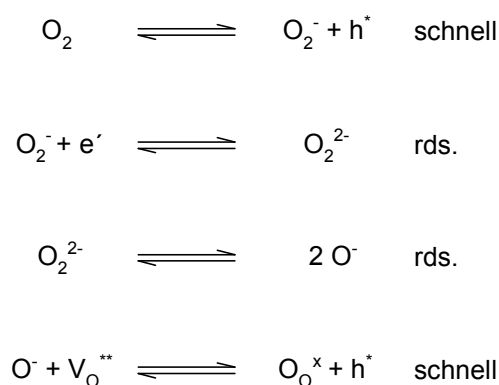


Abbildung 7-35: Mechanismusvorschlag für den Sauerstoffeinbau in Kröger-Vink-Notation [Mer2002].

Bei diesem wird adsorbierter Sauerstoff durch Elektronenübertrag in das Superoxidation und nachfolgend das Peroxidation überführt wird. Dieser kann dissoziieren und die atomare Sauerstoffspezies in Sauerstoffleerstellen eingebaut werden [Mer2002].

Von dotierten SrTiO₃-Perowskiten ist bekannt, dass diese Wasser in Sauerstoffleerstellen einbauen können (Abbildung 7-36).

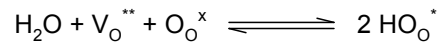


Abbildung 7-36: Einbau von Wasser in Sauerstoffleerstellen unter Ausbildung mobiler, protonischer Defekte. Die Reaktion ist in Kröger-Vink-Notation angegeben [Mer2008].

Pro Wassermolekül bilden sich zwei protonische Defekte, die innerhalb des Gitters mobil sind und hierdurch eine gewisse Protonenleitfähigkeit verursachen [Mer2008]. Sollte bei den Mischoxiden ein vergleichbarer Mechanismus möglich sein, erhöht sich die Dynamik des Wassereinflusses weiter. Wasser erzeugt nicht nur Hydroxylgruppen auf der Oberfläche, sondern diese sind zusätzlich noch durch Einbau und Diffusion innerhalb des Festkörpers mobil. Das erschwert die Formulierung möglicher Mechanismen für den Wassereffekt.

7.3 TPZyklus-Experimente

Die kontinuierliche Änderung der Temperatur im Zuge von TPReaktions-Experimenten stellt eine andauernde Störung der Reaktion dar. Bisher wurde vereinfachend angenommen, dass das Reaktionsnetzwerk sich im für die Selektivoxidation relevanten Bereich in einem quasistationären Zustand befindet. Die resultierenden Konzentrationsprofile eines TPReaktions-Experiments wären gemäß dieser Annahme ausschließlich eine Funktion der Temperatur, d.h. isotherme Experimente müssten dann quantitativ identische Ergebnisse bei identischen Temperaturen liefern, ungeachtet des „Wegs“, der zum Erreichen dieser Temperatur genommen wurde.

Bei der Partialoxidation wird allgemein davon ausgegangen, dass diese nach einem Mars-van Krevelen-Mechanismus abläuft; Oxidation der Edukte durch den Katalysator und Reoxidation desselben sind dabei zeitlich und räumlich entkoppelt. Dies setzt Sauerstofftransportvorgänge im Oxidgitter voraus. Die Geschwindigkeit des Transportes wiederum ist neben der Temperatur auch von der Zahl an Fehl- und Leerstellen im Festkörper abhängig. Vor allem letztere könnte durch den Reduktionsgrad des Mischoxids beeinflusst werden. Mit Reduktionsgrad ist hier das relative Sauerstoffdefizit im Mischoxidkristallgitter gemeint, das durch nicht ausgeglichenen Sauerstoffausbau im Zuge der Partialoxidation entsteht. Es könnte also sein, dass ein Katalysator, welcher bei erhöhter Temperatur durch Partialoxidation anreduziert wurde, mehr Sauerstoffleerstellen enthält. In Folge dessen könnte dieser sich als aktiverer und selektiverer Katalysator offenbart, als der frische Ausgangskatalysator.

Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, inwiefern die Performance eines Mischoxidkatalysators verändert wird, wenn nach einer Rampe mit positiver Heizrate unter Reaktionsgas direkt eine weitere mit negativer Heizrate folgt.

7.3.1 TPZyklus-Experimente ohne Wasserzusatz

7.3.1.1 Hydrothermal präparierter Katalysator

An den Katalysatorproben werden TPZyklus-Experimente nach dem in Kapitel 6.4.2 erläuterten Prozedere durchgeführt. Für eine Einwaage von 50 mg des hydrothermal präparierten Katalysators HT ergibt sich aus der positiven und negativen Heizrate während des Zyklus das in Abbildung 7-37 abgebildete Konzentrationsprofil als Funktion der Zeit. Der aufsteigende Ast entspricht der Rampe eines TPReaktions-Experiments (siehe Kapitel 7.2). Für den absteigenden Ast jedoch wird der Konzentrationsverlauf nicht in umgekehrter

Reihenfolge reproduziert. Betrachtet man die Totaloxidationsprodukte CO und CO₂, so werden bei gleicher Temperatur geringere Volumenanteile erhalten als dies für die positive Rampe der Fall ist. Das für CO₂ beobachtbare Maximum fällt bei negativer Heizrate geringer aus. Der Kurvenverlauf für den Volumenanteil an Acrylsäure zeigt einen höheren Maximalwert.

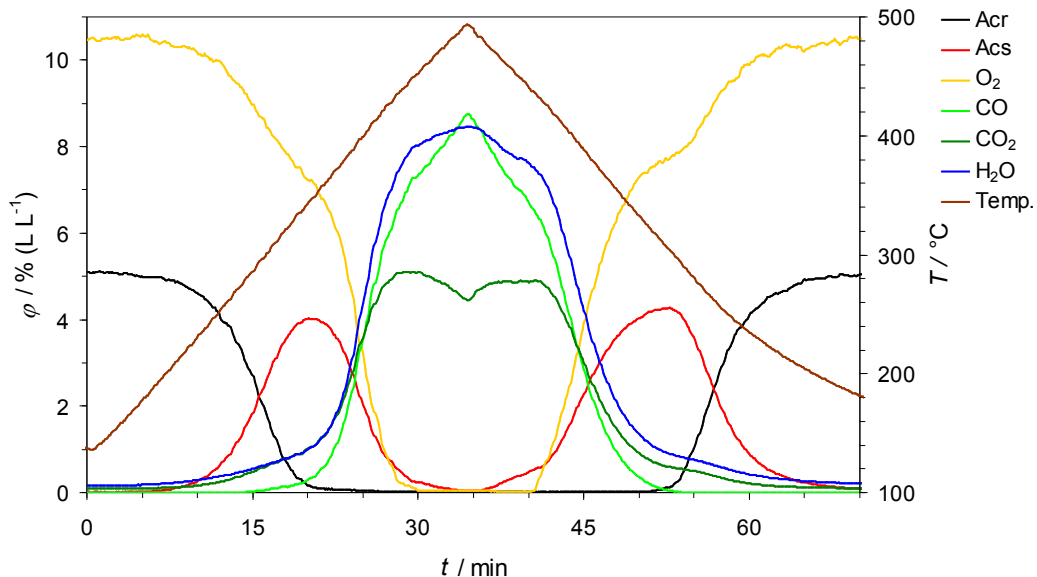


Abbildung 7-37: Dritter Zyklus eines TPZyklus-Experiments an 50 mg HT. Neben den Volumenanteilen der Edukte und Produkte ist auch die Reaktortemperatur als Funktion der Zeit aufgetragen.

Deutlicher lassen sich die Effekte an den bekannten Umsatz-, Ausbeute- und Selektivitätsdiagrammen aufzeigen. Grundsätzlich erfolgt die nachfolgende Präsentation der Ergebnisse auf Basis dieser Auftragung. Die zugehörigen Volumenanteilsverläufe als Funktion der Zeit sind zusätzlich dem Anhang beigelegt. Eine Auftragung des Umsatzes an Acrolein als Funktion der Reaktortemperatur, basierend auf dem oben dargestellten Konzentrationsprofil, kann Abbildung 7-38 entnommen werden. Zusätzlich sind auch die beiden vorangegangenen Zyklen des TPZyklus-Experiments aufgetragen. Der Verlauf der Umsatzkurve ist bei der negativen Heizrate deutlich steiler als dies für die positive der Fall ist. Betrachtet man die Temperatur bei der 50 % Umsatz erreicht werden, so ergibt sich auch hier eine Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen. Statt bei ca. 290 °C wird bei der negativen Rampe dieser Umsatz bereits bei 257 °C erreicht. Für die erste Hystereseurve beobachtet man eine Art Einfahrtvorgang, alle nachfolgenden Rampen ergeben gleichartige Kurvenzüge. Die entsprechenden Ausbeutekurven über die drei Zyklen sind in Abbildung 7-39 dargestellt. Man beobachtet deutliche Unterschiede in der Lage der Ausbeutemaxima zwischen positiver und negativer Rampe.

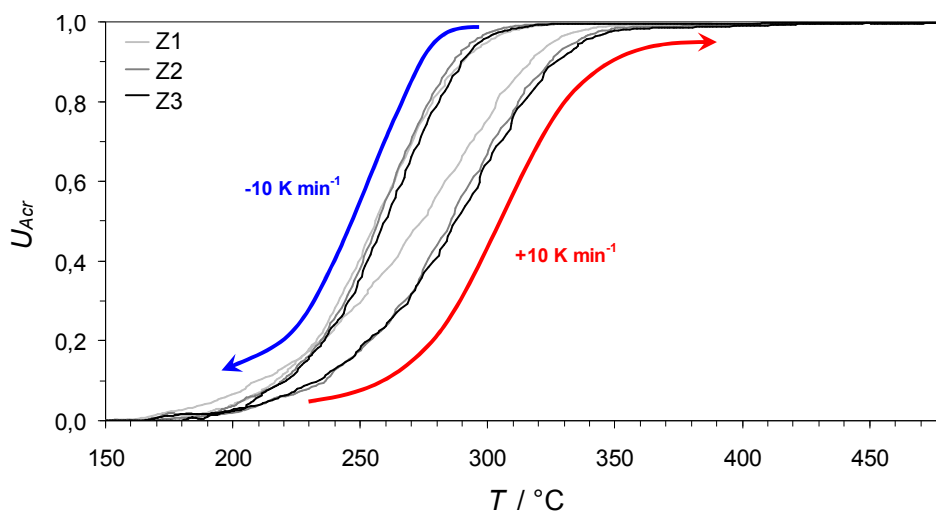


Abbildung 7-38: Umsatz an Acrolein als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen eines TPZyklus-Experiments an 50 mg HT. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

Im Vergleich mit der aufsteigenden liefert die abfallende Rampe eine breitere Ausbeutekurve für Acrylsäure. Auch steigert sich das Maximum von 77 auf gut 82 %, wobei man eine Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen von 345 auf 307 °C für die negative Rampe beobachtet. Das Maximum wird damit um gut 38 °C zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

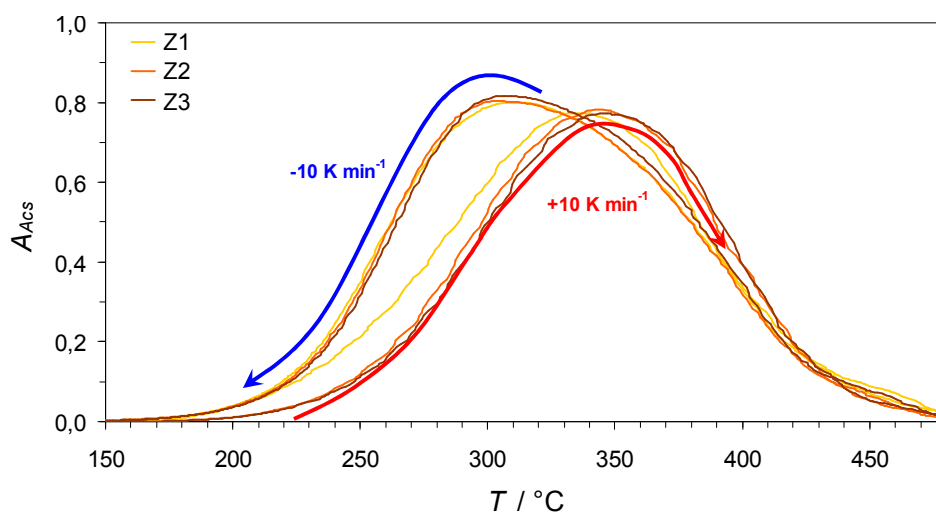


Abbildung 7-39: Auftragung der Ausbeute an Acrolein als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen eines TPZyklus-Experiments an 50 mg HT. Die eingezeichneten Pfeile deuten den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Rampe an.

Die aus dem TPZyklus-Experiment resultierenden Selektivitäten sind in Abbildung 7-40 dargestellt.

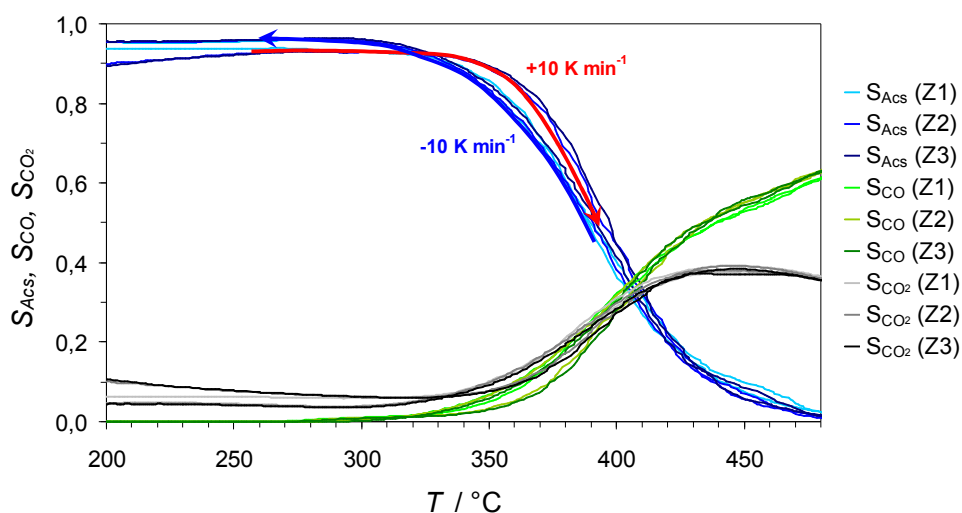


Abbildung 7-40: Auftragung der Selektivitäten zu Acrylsäure, CO und CO₂ als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen eines TPZyklus-Experiments an 50 mg HT. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

Für die Selektivitäten der Partial- und Totaloxidation beobachtet man im Temperaturbereich von 330 bis 400 °C eine geringfügige Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen. Bei Temperaturen oberhalb von 400 °C nimmt die Ausprägung der Hysterese deutlich ab, die Kurvenzüge liegen in diesem Bereich quasi aufeinander.

7.3.1.2 Sprühgetrockneter Katalysator

Das beschriebene TPZyklus-Experiment wird analog an 50 mg der sprühgetrockneten Probe SG durchgeführt. Die zugehörigen Umsatzkurven an Acrolein sind in Abbildung 7-41 aufgeführt. Auch hier erhält man 50 % Umsatz für die absteigende Rampe bei geringeren Temperaturen. Man beobachtet eine Änderung der Temperatur von 390 auf 367 °C und damit eine Verschiebung um rund 23 °C. Über die drei durchgeführten Zyklen zeigt sich vor allem von der ersten zur zweiten positiven Rampe ein deutlicher Unterschied. Die zweite und dritte positive sowie alle negativen Rampen zeigen einen nahezu identischen Verlauf. Für die Ausbeutekurven (Abbildung 7-42) zeigen sich auch hier die bereits bei der hydrothermal präparierten Probe beobachteten Unterschiede.

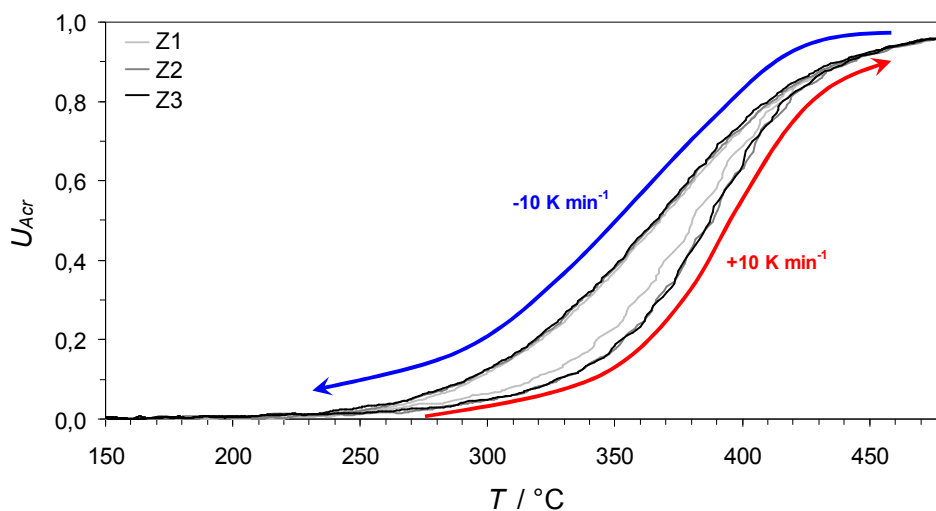


Abbildung 7-41: Auftragung des Umsatzes an Acrolein als Funktion der Reaktortemperatur im Zuge eines TPZyklus-Experiments mit drei Zyklen an 50 mg SG. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

Das Maximum der positiven Rampe liegt im Mittel bei etwa 420 °C und verschiebt sich bei der absteigenden Rampe um rund 15 °C auf nunmehr 405 °C. Zusätzlich nimmt das Maximum um ca. 3 % zu.

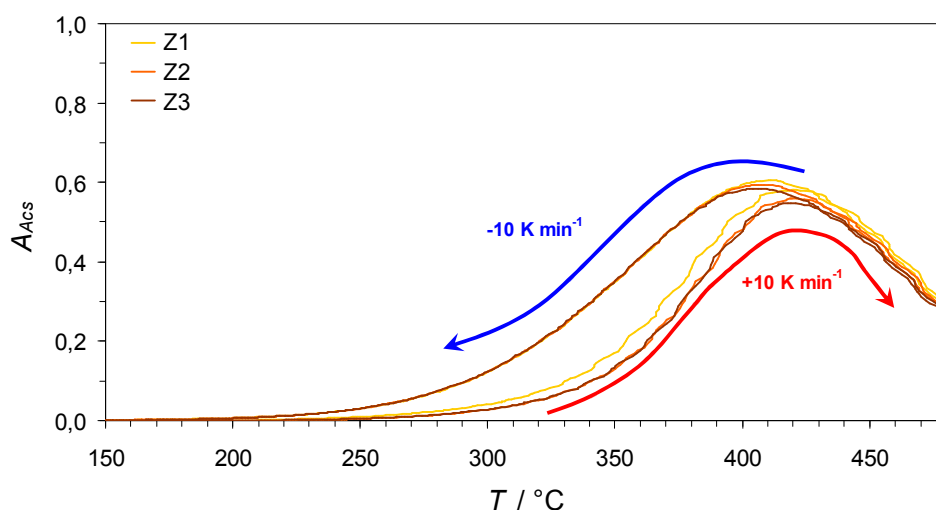


Abbildung 7-42: Auftragung der Ausbeute an Acrylsäure als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen eines TPZyklus-Experiments mit drei Zyklen an 50 mg SG. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

Die Kurvenzüge sind nicht vollständig deckungsgleich. Man beobachtet eine geringfügige Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Werten von Zyklus zu Zyklus. Die Selektivitäten

der Total- und Selektivoxidation für das TPZyklus-Experiment an SG sind in Abbildung 7-43 dargestellt.

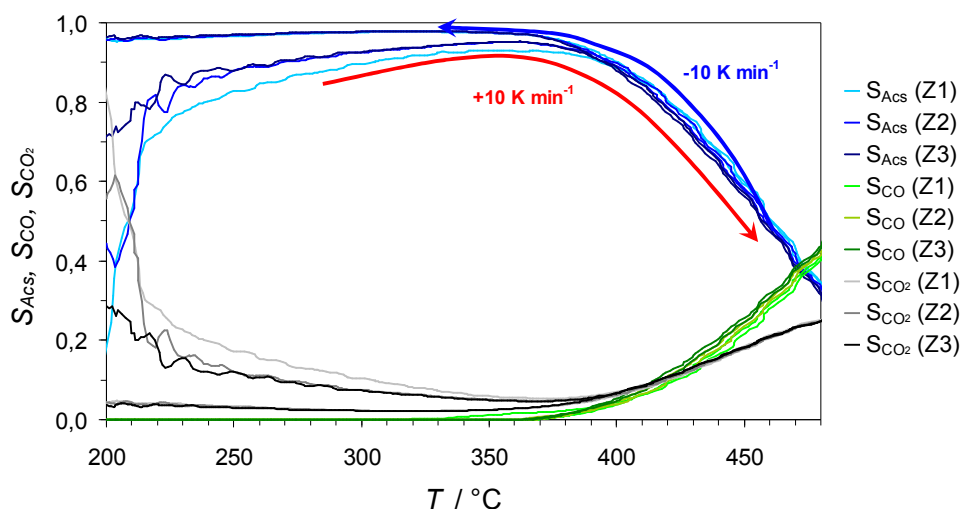


Abbildung 7-43: Auftragung der Selektivitäten zu Acrylsäure, CO und CO₂ als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen von drei Zyklen an 50 mg SG. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

Die Selektivitäten zu CO₂ und CO zeigen über das TPZyklus-Experiment so gut wie keine Abhängigkeit vom Vorzeichen der Steigung. Ab Temperaturen oberhalb von 400 °C liegen die Kurvenzüge nahezu aufeinander.

7.3.1.3 Hydrothermal nachbehandelter Katalysator

Für den sprühgetrockneten und zusätzlich hydrothermal nachbehandelten Katalysator HTNB erhält man bei 50 mg Einwaage im Rahmen eines TPZyklus-Experiments mit drei Zyklen die in Abbildung 7-44 dargestellten Acroleinumsatzkurven als Funktion der Reaktortemperatur. Auch hier zeigt sich, dass die Umsatzkurven abhängig vom Vorzeichen der Temperaturrampe sind. Dieser Effekt ist über das gesamte Experiment beobachtbar, jedoch zeigt die positive Rampe von Z1 im Vergleich mit den nachfolgenden Rampen geringfügige Abweichungen vom Verlauf. Betrachtet man die Temperaturen bei denen 50 % Umsatz im Reaktor erzielt werden, erhält man für die positive Rampe etwa 305 °C, bei der negativen Rampe hingegen rund 270 °C. Die gewählte Umsatzmarke wird bei der absteigenden Rampe bei 35 °C geringerer Temperatur erreicht.

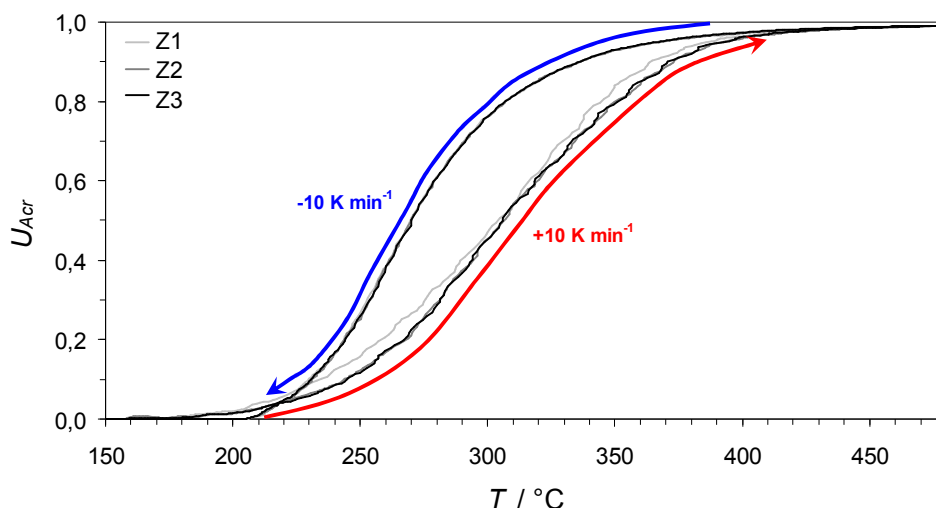


Abbildung 7-44: Auftragung des Umsatzes an Acrolein als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen eines TPZyklus-Experiments an 50 mg HTNB. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

Für die Ausbeute an Acrylsäure erhält man die in Abbildung 7-45 aufgeführten Verläufe. Man erhält für die positive Rampe das bereits bekannte Maximum von rund 66 % bei einer Reaktortemperatur von 360 °C. Mit der negativen Rampe steigert sich dieses Maximum jedoch auf gut 75 % und wird nun bei 327 °C durchlaufen.

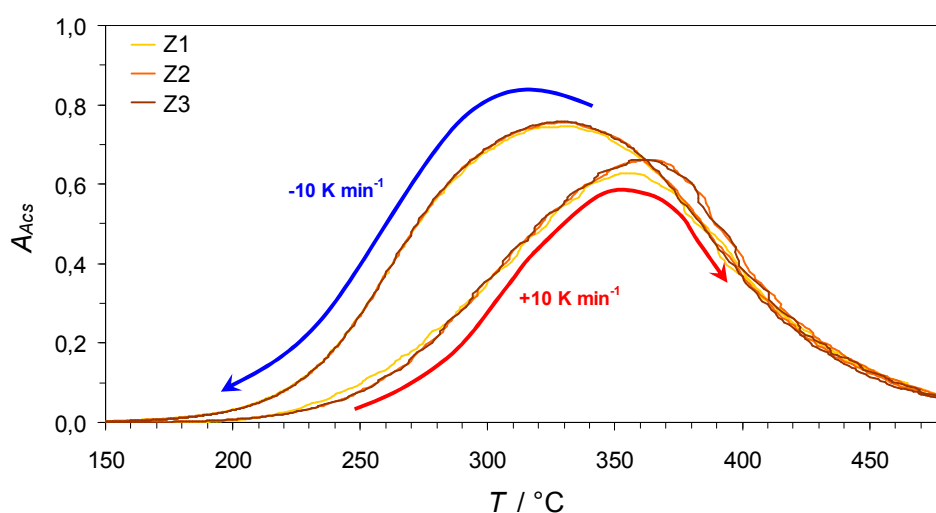


Abbildung 7-45: Auftragung der Ausbeute an Acrylsäure als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen eines TPZyklus-Experiments an 50 mg HTNB. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

Auch im Rahmen der drei Zyklen zeigen die Ausbeuteverläufe an Acrylsäure nur für die positive Rampe von Z1 abweichendes Verhalten gegenüber den nachfolgenden positiven

Zyklen. Anhand der Messwerte erhält man die in Abbildung 7-46 abgebildeten Selektivitäten der Partial- und Totaloxidation.

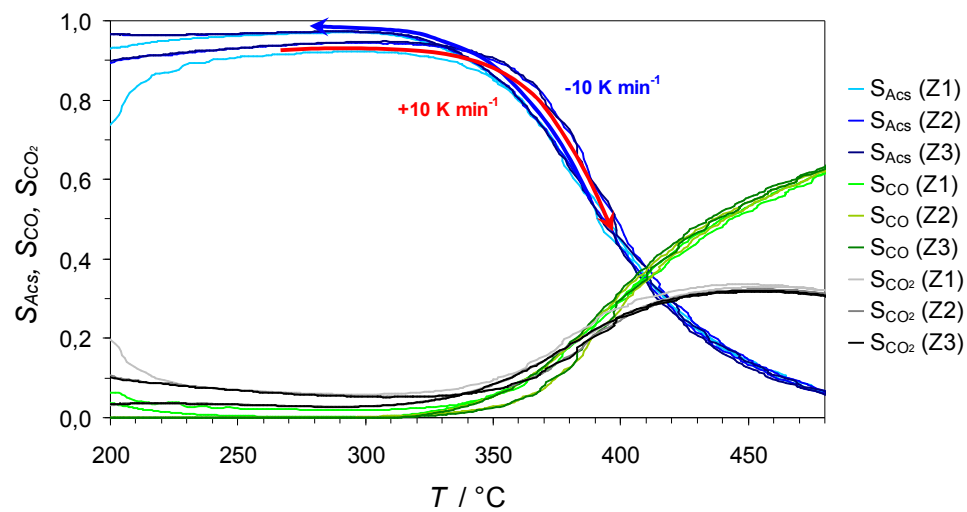


Abbildung 7-46: Auftragung der Selektivitäten zu Acrylsäure, CO und CO₂ als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen eines TPZyklus-Experiments an 50 mg HTNB. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

Man beobachtet über die drei Zyklen Selektivitätsverläufe, die sich vom Vorzeichen der Heizrate unabhängig zeigen.

7.3.2 TPZyklus-Experimente mit Wasserzusatz

Dass ein Zusatz von Wasser die Performance steigert, konnte anhand der TPReaktions-Experimente für die drei untersuchten Katalysatoren bereits gezeigt werden. Inwiefern Wasser die Ausprägung der Hysterese verändert, soll Gegenstand dieses Kapitels sein.

7.3.2.1 Hydrothermal präparierter Katalysator

Für den Umsatz an Acrolein und die Selektivität zu Acrylsäure erhält man im Rahmen der TPZyklus-Experimente in Gegenwart von 7,5 Vol.-% Wasser für den hydrothermal hergestellten Katalysator HT die in Abbildung 7-47 aufgeführten Graphen.

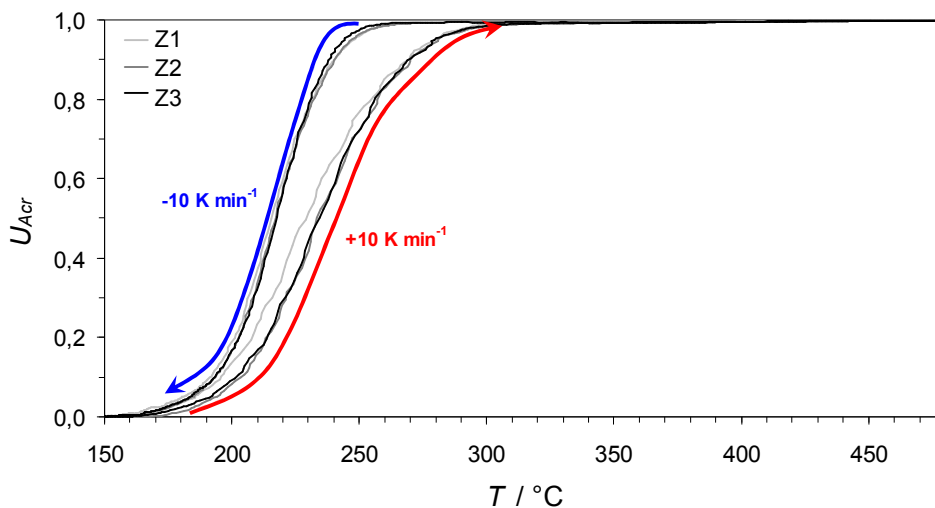


Abbildung 7-47: Auftragung des Umsatzes an Acrolein als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen eines TPZyklus-Experiments in Gegenwart von 7,5 Vol.-% Wasser an 50 mg HT. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

Wie ersichtlich ist, kommt es auch in diesem Fall zu einer Hysterese. Betrachtet man erneut die Temperatur, bei der 50 % Umsatz erhalten werden, erhält man in der positiven Rampe etwa 233 °C. Bei der negativen Rampe wird dieser Wert bei 216 °C erreicht. Das entspricht einer Verschiebung um rund 17 °C. Auch der Vollumsatz ist von dieser Entwicklung betroffen. Bei der positiven Rampe wird ab einer Reaktortemperatur von 310 °C Vollumsatz erreicht, bei der negativen Rampe hingegen bei 266 °C. Analoge Trends lassen sich bei Betrachtung der in Abbildung 7-48 dargestellten Ausbeuteverläufe an Acrylsäure beobachten. Das bereits bekannte Maximum der Ausbeute wird, ähnlich wie bei den TPReaktions-Experimenten, bei 306 °C erreicht. Man erhält hier ein Ausbeutemaximum von 86 %. Mit der negativen Rampe

zeigt sich erneut eine Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen. Der Maximalwert von 86 % bleibt zwar konstant hoch, wird nun jedoch bereits bei 270 °C erreicht.

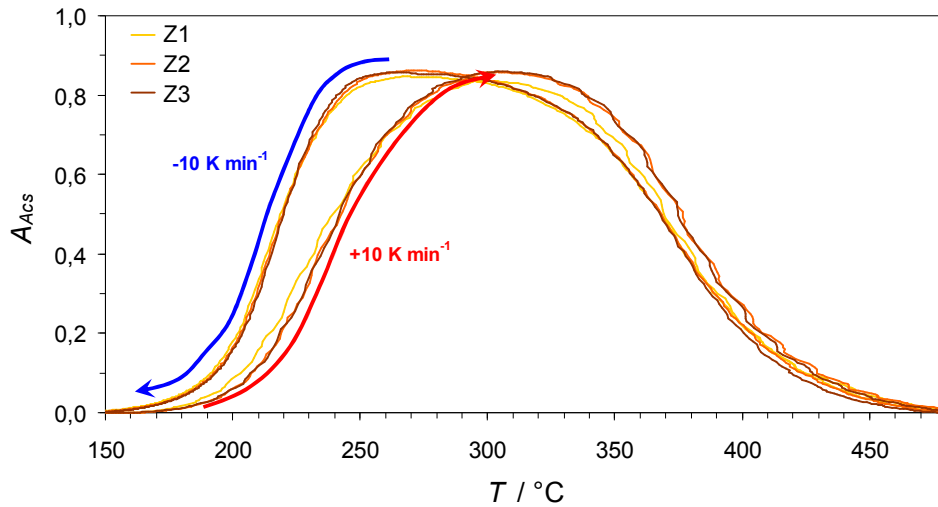


Abbildung 7-48: Auftragung der Ausbeute an Acrylsäure als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen eines TPZyklus-Experiments mit 7,5 Vol.-% Wasser an 50 mg HT. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

Für das TPZyklus-Experiment mit Wasser erhält man für die Selektivitäten der Total- und Selektivoxidation die in Abbildung 7-49 aufgeführten Kurven.

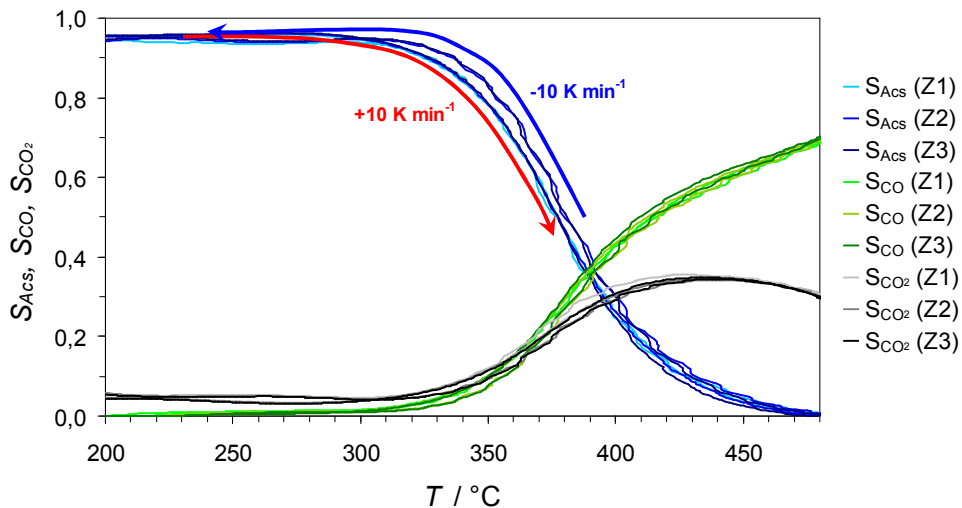


Abbildung 7-49: Auftragung der Selektivitäten zu Acrylsäure, CO und CO₂ als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen eines TPZyklus-Experiments mit 7,5 Vol.-% Wasser an 50 mg HT. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

Ähnlich wie bei den beiden vorangehend gezeigten Experimenten an HT und SG zeigt auch die hydrothermal nachbehandelte Probe HTNB für die Selektivitäten von Total- und Selektivoxidation keine nennenswerte Abhängigkeit vom Vorzeichen der Heizrate.

7.3.2.2 Sprühgetrockneter Katalysator

Für die sprühgetrocknete Probe erhält man für das TPZyklus-Experiment in Gegenwart von 7,5 Vol.-% Wasser für 50 mg Einwaage den in Abbildung 7-50 aufgeführten Verlauf des Acroleinumsatzes. Auch hier fällt der Unterschied in den Verläufen der positiven und negativen Rampe etwas geringer aus, als es bei der Messung ohne Wasser der Fall ist.

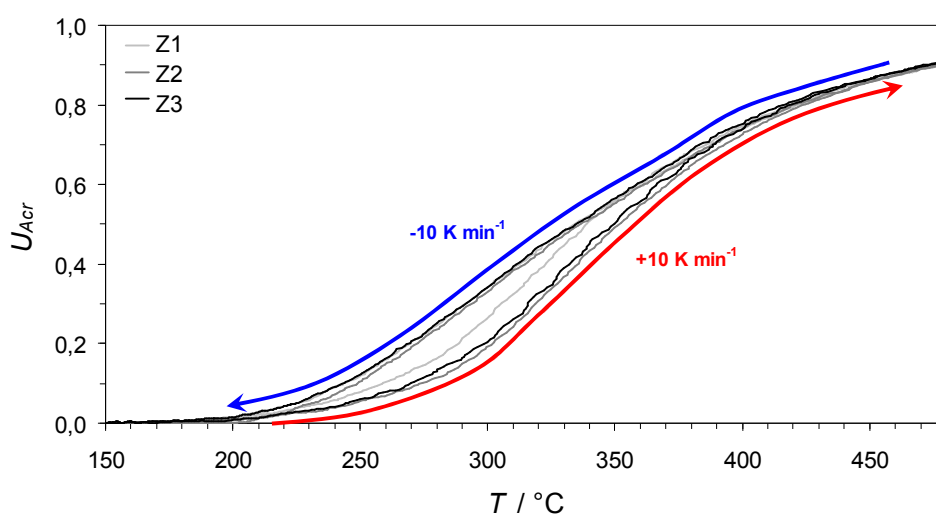


Abbildung 7-50: Auftragung des Umsatzes an Acrolein als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen eines TPZyklus-Experiments in Gegenwart von 7,5 Vol.-% Wasser an 50 mg SG. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

50 % Umsatz werden im Falle der positiven Rampe bei 350 °C erreicht, bei der negativen Rampe wandert diese Marke auf eine Temperatur von 335 °C. Ab Temperaturen von 380 °C sind die Umsatzkurven nahezu deckungsgleich. Für die Ausbeute an Acrylsäure erhält man die in Abbildung 7-51 dargestellten Verläufe, die vor allem im Temperaturbereich von 200 bis 400 °C einen Effekt zeigen. Man erhält nahezu gleiche Ausbeutemaxima in Lage und Wert. Die negative Rampe ist geringfügig zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Man erhält sowohl für die positive als auch für die negative Rampe Maximalausbeuten um 56 %, die im ersten Fall bei etwa 395 °C erhalten werden, im letzteren hingegen bei 380 °C.

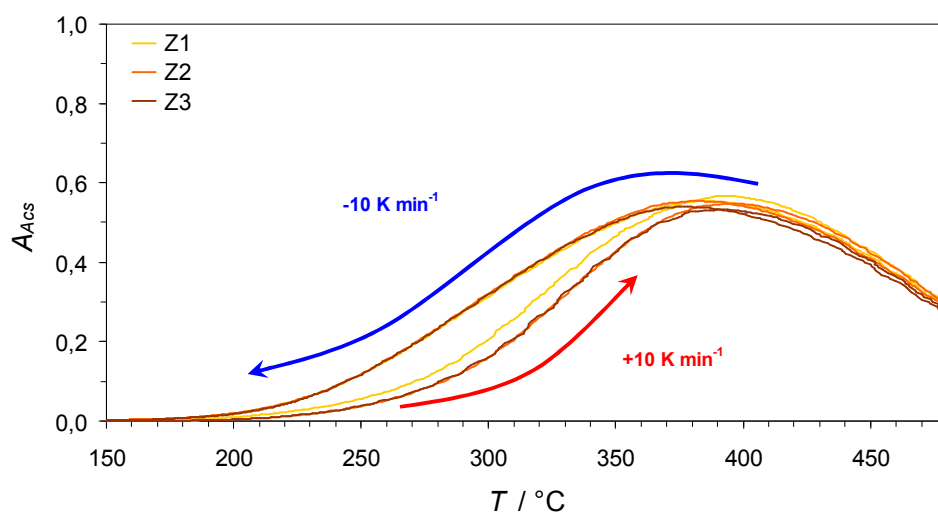


Abbildung 7-51: Auftragung der Ausbeute an Acrylsäure als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen eines TPZyklus-Experiments in Gegenwart von 7,5 Vol.-% Wasser an 50 mg SG. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

Für die Selektivitäten der Selektiv- und Totaloxidation erhält man die in Abbildung 7-52 aufgeführten Kurven. Die Veränderungen in der Selektivität zu Acrylsäure sind nur gering ausgeprägt. Auch für die Selektivitäten der Totaloxidation beobachtet man keine nennenswerte Veränderung mit dem Vorzeichen der Rampe.

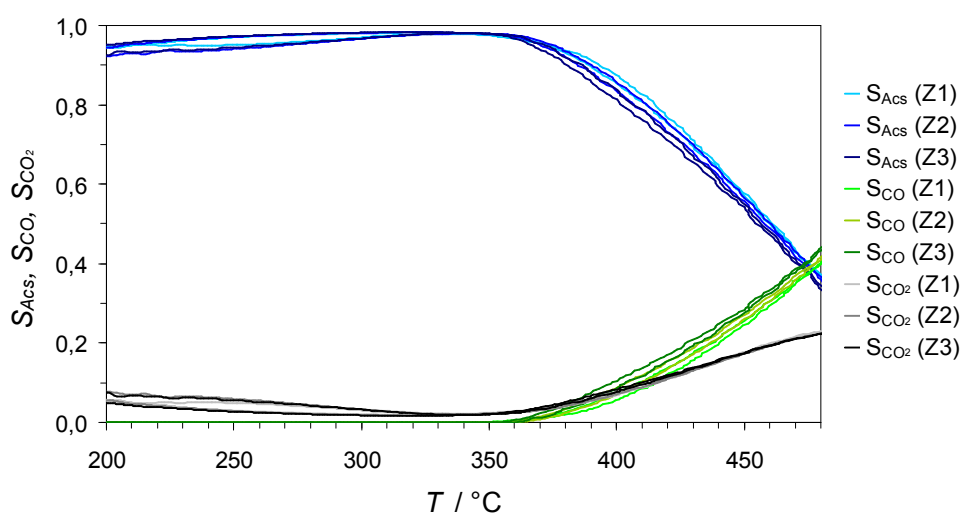


Abbildung 7-52: Auftragung der Selektivitäten zu Acrylsäure, CO und CO₂ als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen eines TPZyklus-Experiments in Gegenwart von 7,5 Vol.-% Wasser an 50 mg SG. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

Die Selektivitäten der Total- und Selektivoxidation sind weitestgehend unbeeinflusst vom Vorzeichen der Heizrate des TPZyklus-Experiments.

7.3.2.3 Hydrothermal nachbehandelter Katalysator

Für den Umsatz an Acrolein im Rahmen eines TPZyklus-Experiments am sprühgetrockneten und anschließend hydrothermal nachbehandelten Katalysator erhält man in Gegenwart von 7,5 Vol.-% Wasser für 50 mg Einwaage die in Abbildung 7-53 dargestellten Verläufe.

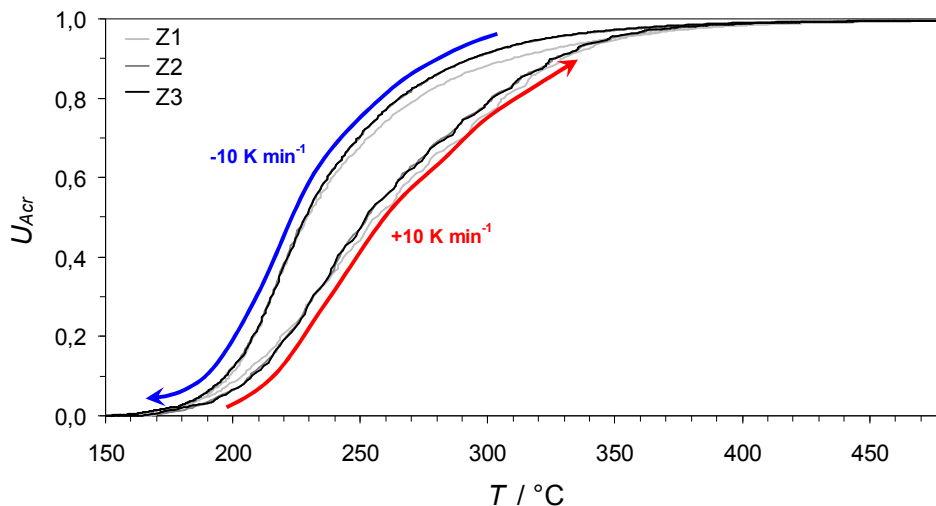


Abbildung 7-53: Auftragung des Umsatzes an Acrolein als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen eines TPZyklus-Experiments in Gegenwart von 7,5 Vol.-% Wasser an 50 mg HTNB. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

Man beobachtet für den Umsatz an Acrolein für die Heizrate mit negativem Vorzeichen im Vergleich eine Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen. Für den ersten Zyklus erhält man geringfügig abweichende Kurven, der Einfahrvorgang ist aber mit den nachfolgenden Rampen abgeschlossen. Man erreicht für die negative Heizrate 50 % Umsatz bei 230 statt 250 °C. Die Auftragung der Ausbeute an Acrylsäure für den hydrothermal nachbehandelten Katalysator zeigt Abbildung 7-54. Für die positive Rampe von Z2 und Z3 erhält man für die Lage des Maximums einen Wert von 77 % bei einer Temperatur von rund 330 °C. Mit der negativen Rampe verschiebt sich auch hier wieder das Maximum zu niedrigeren Temperaturen. Das Maximum erreicht mit ca. 79 % einen geringfügig höheren Wert, der bei einer um 22 °C geringerer Temperatur (308 °C) erreicht wird.

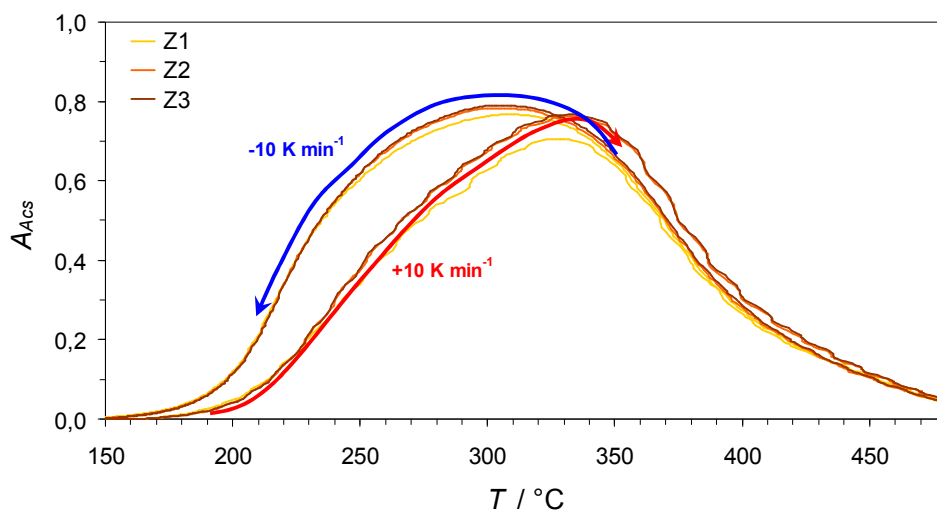


Abbildung 7-54: Ausbeute an Acrylsäure als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen eines TPZyklus-Experiments in Gegenwart von 7,5 Vol.-% Wasser an 50 mg HTNB. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

Aus dem Experiment erhält man für die Selektivitäten der Partial- und Totaloxidation die in Abbildung 7-55 gezeigten Kurven. Weder Total- noch Selektivoxidation werden vom Vorzeichen der Heizrate vergleichbar beeinflusst wie die Umsatz- und Ausbeuteverläufe.

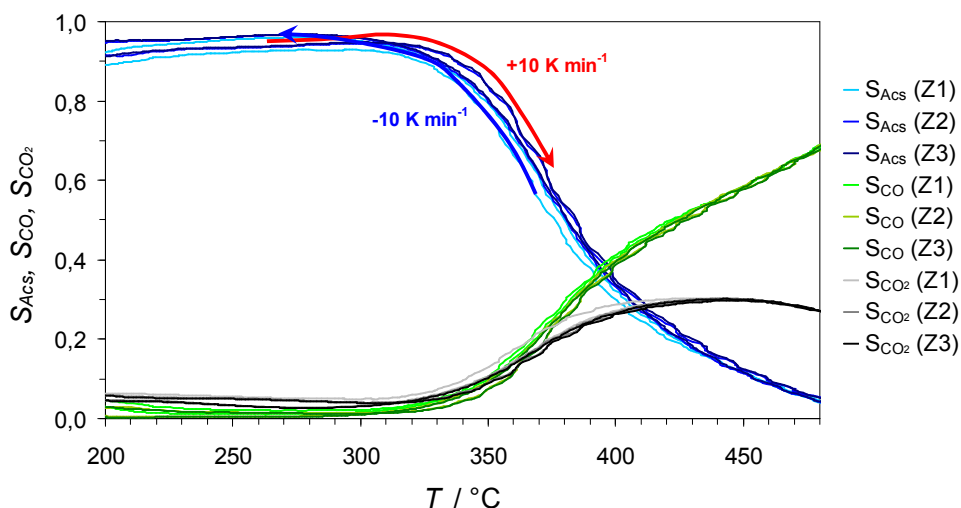


Abbildung 7-55: Auftragung der Selektivitäten zu Acrylsäure, CO und CO₂ als Funktion der Reaktortemperatur im Rahmen eines TPZyklus-Experiments in Gegenwart von 7,5 Vol.-% Wasser an 50 mg HTNB. Die eingezeichneten Pfeile markieren den jeweiligen Kurvenverlauf der positiven bzw. negativen Heizrate.

Für die positive als auch die negative Rampe erhält man nahezu identische Kurvenverläufe. Sowohl für die Selektivitäten zu Acrylsäure und CO₂ werden die Maxima hinsichtlich Lage und Wert reproduziert.

7.3.3 Diskussion der Ergebnisse der TPZyklus-Experimente

Die durchgeführten TPZyklus-Experimente ohne und mit Wasserzugabe im Feed zeigen in allen Fällen an den untersuchten Katalysatorproben eine deutliche Hysterese im Umsatz- und Ausbeuteverlauf. Tabelle 7-6 gibt hierzu eine Übersicht der Kenngrößen *Temperatur bei Erreichen von 50 % Umsatz T (50 % U_{Acr})* sowie Wert und Lage des Ausbeutemaximums an Acrylsäure.

Tabelle 7-6: Auflistung der katalytischen Kenngrößen der TPZyklus-Experimente an den drei Katalysatorproben in Gegenwart und Abwesenheit von Wasser. Neben den Werten ist auch die Ausprägung der Hysterese als Temperaturdifferenz bzw. als relative Änderung der Ausbeute angegeben. Die Daten sind dem jeweils dritten Zyklus entnommen.

		ohne Wasser			mit Wasser		
		+ Rampe	- Rampe	Δ	+ Rampe	- Rampe	Δ
HT	$T (50 \% U_{Acr}) / ^\circ C$	287	259	-28	234	218	-16
	$A_{Acs} (max) / \%$	77,2	81,7	+4,5	85,9	85,9	0
	$T (A_{Acs, max}) / ^\circ C$	346	307	-39	305	266	-39
SG	$T (50 \% U_{Acr}) / ^\circ C$	387	367	-20	349	334	-15
	$A_{Acs, max} / \%$	54,7	58,4	+3,7	53	53,8	+0,8
	$T (A_{Acs, max}) / ^\circ C$	418	404	-14	391	376	-15
HTNB	$T (50 \% U_{Acr}) / ^\circ C$	306	270	-36	252	228	-24
	$A_{Acs, max} / \%$	66,3	75,9	+9,6	76,4	78,7	+2,3
	$T (A_{Acs, max}) / ^\circ C$	359	329	-30	333	304	-29

Zusammenfassend werden die folgende Effekte aus den durchgeführten TPZyklus-Experimenten an den drei Katalysatoren erhalten:

- Alle drei Katalysatorproben zeigen eine Hysterese in den Umsatz- und Ausbeutekurven. Dieser Effekt tritt bis zu Temperaturen von ca. 400 °C auf.
- Die Ausbeutemaxima beim Abkühlen (negativen Heizrate) sind höher und werden bei geringeren Temperaturen durchlaufen als dies beim Aufheizen (positive Heizrate) der Fall ist.
- Die Selektivitäten der Total- und Selektivoxidation sind vom Vorzeichen der Heizrate unbeeinflusst, d.h. die Hysterese resultiert allein aus einer Beeinflussung der Aktivität.

- Wird Wasser zugegeben, kommt es zu den bereits bekannten Steigerungen der Performance. Die beobachtbare Hysterese in den Ausbeute- und Umsatzkurven bleibt weiterhin bestehen.
- Die Ausprägung der Umsatzhysterese nimmt von SG über HT zu HTNB zu.

Bei der Diskussion der Ursachen der beobachteten Hysterese werden im Folgenden unterschiedliche Möglichkeiten betrachtet. Zuerst soll auf die Möglichkeit eines experimentellen Artefakts eingegangen werden, das radiale Temperaturgradienten im Rahmen der TPZyklus-Experimente einbezieht. Anschließend werden Ursachen diskutiert, die sich auf den Mechanismus der ablaufenden Katalyse beziehen.

Radialer Temperaturgradient in der Katalysatorschüttung

Die Temperaturänderung des Reaktorofens überträgt sich infolge des Wärmetransports in die Katalysatorschüttung und sorgt dort verzögert für eine Änderung der Temperatur. Abhängig von der Heizrate und den charakteristischen Größen für den Wärmetransport in der Katalysatorschüttung bildet sich ein Temperaturgradient über die Schüttung aus. Die Ausprägung dieses Gradienten hängt zudem auch vom Vorzeichen der Heizrate ab. Abbildung 7-56 verdeutlicht das Zustandekommen des Temperaturgradienten in der Katalysatorschüttung für eine positive Heizrate.

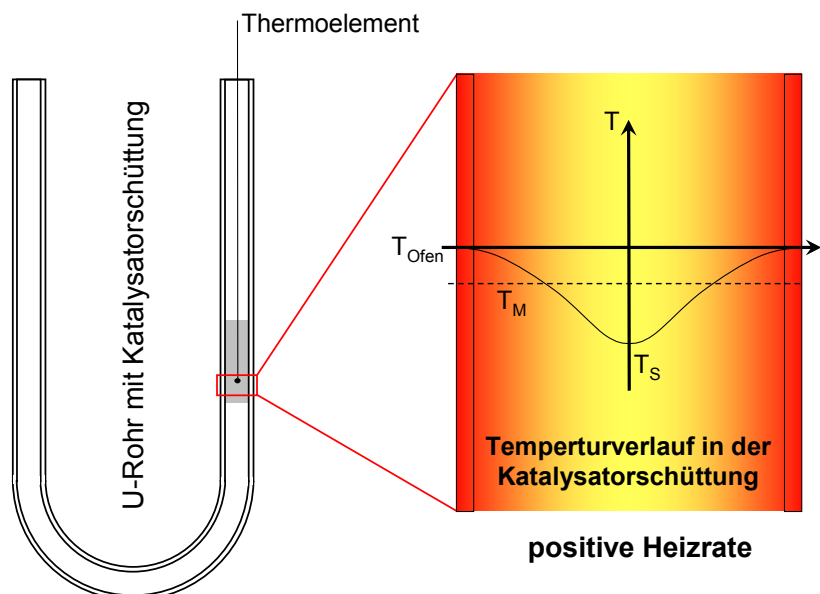


Abbildung 7-56: Ausbildung eines radialen Temperaturgradienten als Folge der ansteigenden Ofentemperatur. **Links** eine schematische Darstellung des verwendeten U-Rohr-Reaktors mit Schüttung. **Rechts** ist ein Schnitt durch die Schüttung mit der vom Radius abhängigen Temperaturdifferenz zwischen Ofen (T_{Ofen}) und örtlicher Temperatur qualitativ skizziert. Die im Zentrum gemessene Schüttungstemperatur T_S folgt T_{Ofen} . T_M entspricht der mittleren Temperatur über den Querschnitt und ist größer als T_S .

Für die positive Heizrate liegt die Schüttungstemperatur T_s immer unterhalb der Ofentemperatur T_{Ofen} . Die Ofentemperatur selbst kann als homogen angesehen werden, da die Ofenatmosphäre ständig umgewälzt wird (siehe Kapitel 5.3). Die mittlere Temperatur des Schüttungsquerschnitts ist mit T_M bezeichnet. Für die kinetischen Experimente wird als Bezugsgröße grundsätzlich die mittels Thermoelement in der Schüttung erfasste Temperatur herangezogen. Diese entspricht T_s . Wie Abbildung 7-56 entnommen werden kann, liegt die mittlere Temperatur T_M über T_s . Für die negative Heizrate kann analog argumentiert werden. Da hier der Reaktor bei hohen Temperaturen startet und abkühlt, ist das Schüttungsinere im Vergleich zum Ofen nun wärmer. Es ergibt sich der in Abbildung 7-57 dargestellte Temperaturgradient.

Die massenspektrometrisch ermittelten Umsätze aus den Kinetikexperimenten sind ein Durchschnittswert, der sich dreidimensional, also aus den radialen und axialen Komponenten, ergibt. Dieser müssten formal auf die mittlere Temperatur des Schüttungsquerschnitts, also T_M , bezogen werden.

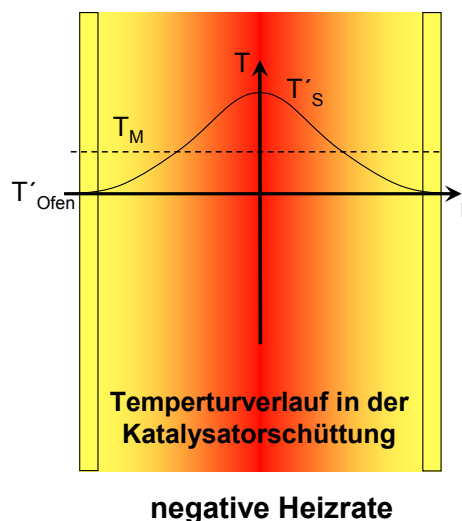


Abbildung 7-57: Skizzierung des Temperaturverlaufs innerhalb einer Katalysatorschüttung bei negativer Heizrate. Im Inneren der Schüttung herrscht eine höhere Temperatur als in den Randbereichen. Die mittlere Schüttungstemperatur T_M ist geringer als T'_s .

Bei gleichen mittleren Temperaturen wären zunächst gleiche Umsätze zu erwarten. Aus apparativen Gründen wird bei den Kinetikexperimenten die Temperatur des Schüttungszentrums gemessen und für die Zuordnung verwendet. Daraus resultiert eine Fehlzuordnung, wie aus Abbildung 7-58 entnommen werden kann. Greift man einen beliebigen Umsatz (hier 50 %) heraus, so wird dieser erzielt, sobald der Reaktor die Temperatur T_M erreicht. Bei Vorliegen eines Temperaturgradienten unterscheiden sich T_M und

die gemessenen Schüttungstemperaturen T_S bzw. T'_S voneinander. Im Falle der positiven Heizrate weist T_S durchweg einen niedrigeren Wert als T_M auf.

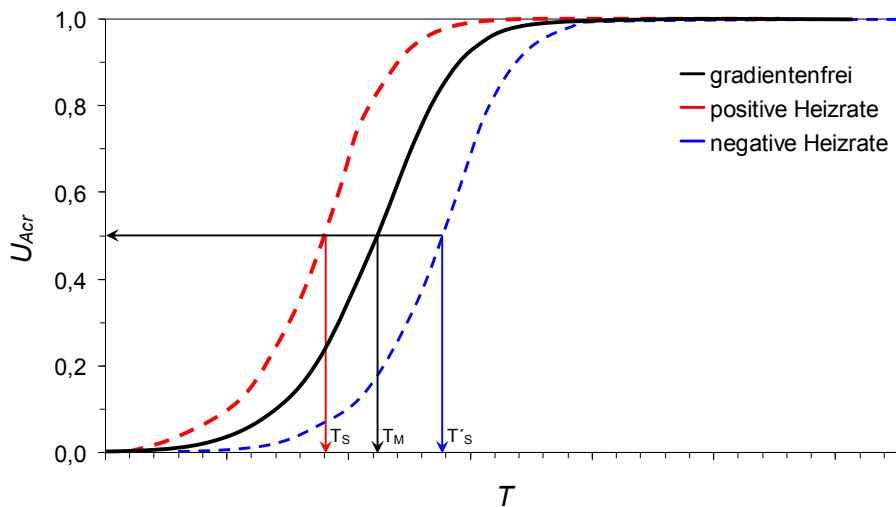


Abbildung 7-58: Fiktive Umsatzkurve als Funktion der Temperatur. Die schwarze Linie entspricht der Umsatzkurve eines gedachten temperaturgradientenfreien Reaktors. Der Umsatz ist eine Funktion der mittleren Temperatur T_M . Ein beliebiger Umsatz (z.B. 50 %) wird bei der Temperatur T_M erzielt. Bei der positiven Rampe ist T_S immer kleiner als T_M . Der gemessene Umsatz wird für die positive Heizrate einer niedrigeren Temperatur zugeordnet. Für die negative Heizrate kommt es zum umgekehrten Fall: T'_S ist größer als T_M und der gemessene Umsatz wird einer höheren Temperatur zugeordnet.

Da die Umsätze immer T_S statt T_M zugeordnet werden, liefert dies eine zu niedrigeren Temperaturen verschobene Umsatzkurve (rote Kurve in Abbildung 7-58). Bei der negativen Heizrate liegt der umgekehrte Fall vor. Der Umsatz wird einer höheren Temperatur T'_S zugeordnet. Der Kurvenverlauf der negativen Heizrate ist demnach zu höheren Temperaturen verschoben (blaue Kurve in Abbildung 7-58). Wäre also ein Temperaturgradient innerhalb der Schüttung für die beobachtete Hysterese verantwortlich, wären Umsatzkurven gemäß der roten und blauen Kurve in Abbildung 7-58 zu erwarten. Die Kurven wären für die negative Heizrate im Vergleich mit der positiven zu höheren Temperaturen verschoben. Experimentell beobachtet man aber ein genau entgegengesetztes Verhalten. In den TPZyklus-Experimenten zeigt sich in allen Fällen eine Verschiebung der Umsatzkurve für die negative Heizrate zu niedrigeren Temperaturen.

Der oben skizzierte Temperaturgradient ist vereinfacht und berücksichtigt die Wärmetönung der Reaktion nicht. Die Reaktionswärme ist umsatz- bzw. ratenabhängig und führt zur Ausbildung von radialen und axialen Temperaturprofilen in der Reaktorschüttung. Ohne näher auf die Ausprägung des axialen Temperaturprofils einzugehen, kann doch davon ausgegangen werden, dass die Wärmefreisetzung eines Katalysators mit dessen Aktivität

korreliert. Insofern sollte für den aktivsten Katalysator HT auch die ausgeprägteste Hysterese zu erwarten sein. Stattdessen zeigt der Katalysator HTNB die größte Hysterese. Die höchste Reaktionsenthalpie liefert die Totaloxidation. Hierbei tritt der höchste Wärmestrom auf. Die Ausprägung der Hysterese ist aber gerade im Temperaturbereich der Totaloxidation gering bzw. tritt für Temperaturen oberhalb 400 °C nicht mehr auf.

Welcher Argumentation man auch folgt, so darf man nicht außer Acht lassen, dass, sofern irgendeine Art von Temperaturprofil für die Hysterese verantwortlich sein sollte, sich dieses auf sämtliche kinetischen Kenngrößen auswirken muss. Tritt eine Temperaturverschiebung beispielsweise beim Umsatz auf, muss dieser Effekt sich auch in den Kenngrößen Ausbeute und Selektivität widerspiegeln. Bei den TPZyklus-Experimenten werden aber die Selektivitäten der Partial- und Totaloxidation nicht beeinflusst. Die Hysterese betrifft nur die Umsatz- und Ausbeutekurven. Ein Temperaturgradient in der Katalysatorschüttung kann den zuvor genannten Argumentationen zufolge nicht als Ursache der Hysterese in Frage kommen.

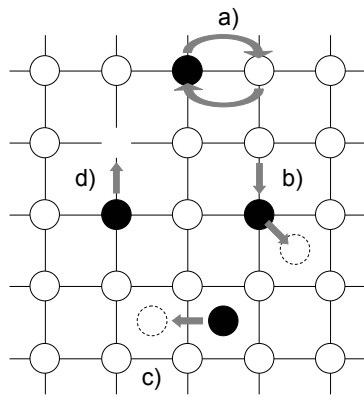
Reduktionsgrad des Katalysators

Als oxidierende Spezies der heterogen katalysierten Partialoxidation von Acrolein wird Gittersauerstoff postuliert (siehe auch Kapitel 3.3.2). Berücksichtigt man dies, können Partialoxidationen im einfachsten Fall in drei Reaktionswege des Sauerstoffs unterteilt werden:

1. **Reaktion:** Acrolein wird an einem Aktivzentrum an der Katalysatoroberfläche zu Acrylsäure oxidiert; Es entsteht eine Sauerstoffleerstelle im Aktivzentrum.
2. **Reoxidation:** Durch Einbau von Gasphasensauerstoff werden Sauerstoffleerstellen aufgefüllt.
3. **Austausch:** Zwischen Bulksauerstoff und Oberflächensauerstoff findet ein Austausch statt.

Die Punkte 1) und 2) folgen aus dem allgemein akzeptierten Mars-van Krevelen-Mechanismus. 3) hingegen resultiert aus den Beobachtungen die im Rahmen von SSITKA-Messungen und CP-Puls-Experimenten gemacht wurden [Böh1997, Böh1999, Kam2007, Kam2007b]. Ob Reaktion und Reoxidation am selben Zentrum ablaufen oder räumlich voneinander getrennt sind, oder gar Mischformen existieren, ist unbekannt. Bei räumlicher Trennung kommt dem Katalysatorbulk neben dem Austausch auch die Aufgabe des Transports von Gittersauerstoff zu. Der Katalysatorbulk stellt ein verhältnismäßig großes Reservoir an Gittersauerstoff dar, das über den oben genannten Austauschmechanismus der Reaktion zur

Verfügung steht. Die Aktivität des Katalysators wird unter anderem durch den Reduktionsgrad der Oberfläche, die Versorgung dieser mit Sauerstoff durch Einbau aus der Gasphase und durch Austausch mit dem Bulk beeinflusst. Letzterer wird durch die Geschwindigkeit der Sauerstoffdiffusion im Festkörper bestimmt. Die Diffusion im oxidischen Festkörper wird nach den in Abbildung 7-59 dargestellten, allgemeinen Mechanismen ablaufen.



a) Austausch zwischen Gitterplätzen

b) Verdrängung auf Zwischengitterplatz

c) Verschiebung auf Zwischengitterplätzen

d) Wanderung auf Leerstellen

Abbildung 7-59: Allgemeine Diffusionsmechanismen in Festkörpern skizziert an einem fiktiven Kristallgitter. Schwarz hervorgehoben sind diejenigen Atome, die infolge der genannten Diffusionsmechanismen ihren Gitterplatz wechseln [Shr1992].

Vor allem der letzte Punkt (d) setzt eine gewisse Menge an Leerstellen voraus und könnte durch eine Reduktion des Festkörpers begünstigt werden. Im Falle der TPZyklus-Experimente wurde, anders als dies bei den TPReaktions-Experimenten der Fall war, keine gesonderte Oxidationsphase durchgeführt. Möglicherweise könnte die beobachtete Aktivitätshysterese durch eine Veränderung des Reduktionsgrades des Katalysators verursacht worden sein. Die oben genannten Reaktionen („Reaktion“, „Reoxidation“ und „Austausch“) werden hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten aufweisen. Möglich wären die in Abbildung 7-60 farblich hervorgehobenen Temperaturbereiche.

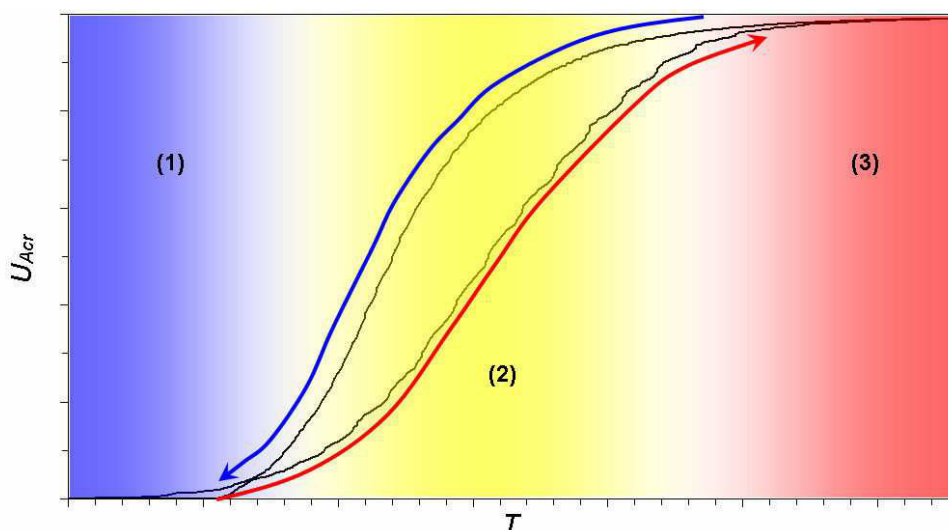


Abbildung 7-60: Beispielhafter Umsatz von Acrolein als Funktion der Temperatur eines TPZyklus-Experiments. Farblich hinterlegt sind die drei postulierten Temperaturregime der Partialoxidation.

Im Temperaturbereich (1) ist die Temperatur noch derart niedrig, dass es nicht für eine Aktivierung der Partialoxidationsreaktion ausreicht. Sauerstoffaustausch und -einbau spielen aus den gleichen Gründen ebenfalls keine Rolle. Im Temperaturbereich (2) hingegen wird die Aktivität durch das Zusammenspiel aus Sauerstoffverbrauch, -einbau und -austausch bestimmt. Bei hohen Temperaturen (3) wird der dritte Temperaturbereich erreicht, bei dem die Einbau- und Tauschreaktionen derart schnell sind, dass keine Limitierung der Sauerstoffversorgung resultiert. Die Hysterese tritt ausschließlich im Temperaturfenster (2) auf. Ursache hierfür könnte ein unterschiedlicher Reduktionsgrad des Katalysators sein. Die angenommene Entwicklung des Reduktionsgrades des Mischoxids über ein TPZyklus-Experiment sei nachfolgend in Abbildung 7-61 skizziert. Zu Beginn des TPZyklus-Experiments liegt das Mischoxid als Folge der oxidativen Vorbehandlung des vorangegangenen TPReaktions-Experiments (siehe Kapitel 6.4.2) in hochoxidiert Form vor. Der Verlauf des Reduktionsgrades der ersten Rampe mit positiver Heizrate entspricht der grün dargestellten Kurve. Mit steigender Temperatur entzieht die Reaktion dem Katalysator zunehmend mehr Gittersauerstoff, da der Sauerstoffeinbau weiterhin langsamer als der Sauerstoffverbrauch ist. Durch die Austauschreaktion fungiert das Festkörperringitter als Sauerstoffspeicher und kann einen Teil seines Sauerstoffs abgeben. Entsprechend steigt der Reduktionsgrad des Bulks an. Mit weiter ansteigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit des Sauerstoffeinbaus zu und der Reduktionsgrad durchläuft hier sein Maximum. Der Acroleinumsatz wird bestimmt durch den verfügbaren Sauerstoffstrom. Dieser ergibt sich aus der Menge an eingebautem Gasphasensauerstoff abzüglich des Sauerstoffbedarfs des reduzierten Festkörpers. Bei sehr hohen Temperaturen am Rampenende sind Sauerstoffeinbau und -austausch schnell genug

um die Reaktion zu versorgen und das Sauerstoffdefizit des Gitters zu kompensieren. Der Katalysator liegt wieder in seiner hochoxidierten Form vor.

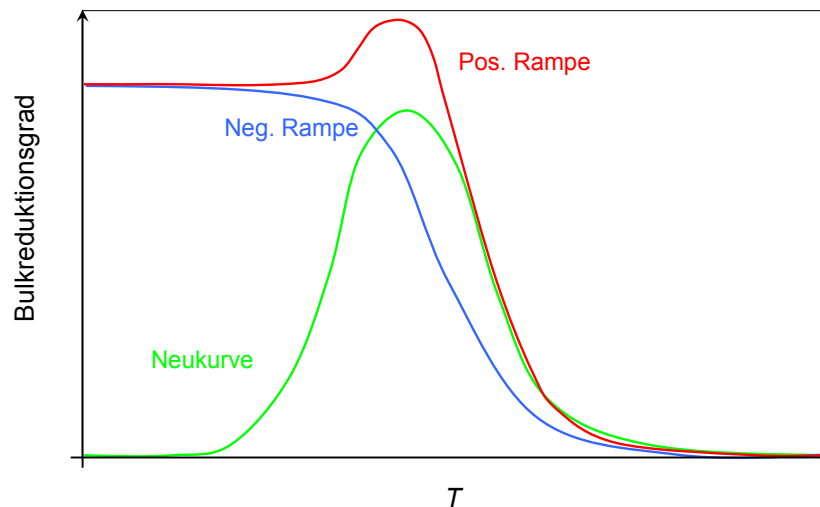


Abbildung 7-61: Entwicklung des Reduktionsgrades eines Mischoxides als Funktion der Temperatur während eines TPZyklus-Experiments.

Der Verlauf des Reduktionsgrades für die nachfolgende Rampe mit negativer Heizrate ist als blaue Kurve dargestellt. Mit sinkender Temperatur nimmt auch die Geschwindigkeit der Sauerstoffeinbaureaktion ab, so dass hier der Katalysator wieder zunehmend Sauerstoff aus dem Gitter abgibt. Da der Katalysator zu Beginn noch einen geringen Reduktionsgrad aufweist, steht bei gleicher Temperatur mehr Sauerstoff für die Reaktion zur Verfügung als dies bei der grünen Kurve der Fall war. Der Katalysator hat in diesem Temperaturbereich eine höhere Aktivität. Der Reduktionsgrad steigt verzögert an. Da die Sauerstoffeinbaureaktion mit sinkenden Temperaturen immer langsamer als der Verbrauch sein wird, steigt der Reduktionsgrad weiter an und erreicht letztlich einen stationären Wert.

In der nachfolgenden Rampe des zweiten Zyklus des TPZyklus-Experiments liegt der Katalysator in einem teilreduzierten Zustand vor. Die entsprechende Kurve im Diagramm ist rot dargestellt. Mit ansteigender Temperatur setzt die Partialoxidation wieder ein und führt zu einem zusätzlichen Reduktionsgradanstieg. Das Maximum wird durchlaufen, wenn der Sauerstoffeinbau den Sauerstoffverbrauch kompensiert. Mit weiterer Erhöhung der Temperatur nimmt auch die Geschwindigkeit der Sauerstoffeinbaureaktion weiter zu, so dass der Reduktionsgrad wieder abnimmt. Damit nähert sich der Kurvenverlauf bei hohen Temperaturen wieder dem des vorhergehenden Zyklus an. Bei hohen Temperaturen werden unabhängig vom Vorzeichen der Heizrate identische niedrige Reduktionsgrade erhalten.

Für die Hysterese ist der Ein- und Ausbau von Sauerstoff in das Gitter des Katalysators verantwortlich. Bei niedrigeren Temperaturen liefert der Katalysator zusätzlichen Sauerstoff für die Reaktion, der durch Einbau von Gasphasensauerstoff noch nicht im ausreichenden Maße zur Verfügung steht. Dieses Sauerstoffdefizit wird bei höheren Temperaturen wieder abgebaut. Der zusätzliche Sauerstoffverbrauch konkurriert mit der Partialoxidation, wodurch gleicher Umsatz erst bei höheren Temperaturen erzielt wird. Bei der negativen Rampe liegt der Katalysator bei hohen Temperaturen noch in hochoxidierter Form vor, muss also nicht zusätzlich reoxidiert werden. Aus der Gasphase aufgenommener Sauerstoff steht der Reaktion voll zur Verfügung. Bei gleicher Temperatur wird darum bei der negativen Rampe ein höherer Umsatz erzielt.

7.4 Katalysatormassenvariation

Die Beurteilung der Performance anhand von TPReaktions-Experimenten ist komplex und kann mitunter irreführend sein. Im Allgemeinen wird demjenigen Katalysator, welcher die höchste Ausbeute liefert auch die höchste Performance zugeschrieben. Bisher wurden für die TPReaktions-Experimente Einwaagen von 50 mg verwendet und die resultierenden Ausbeute-, Umsatz- und Selektivitätskurven für die Beurteilung verwendet. Die erhaltene Acrylsäureausbeute in den TPReaktions-Experimenten wird durch den Acroleinumsatz und die Acrylsäureselektivität bestimmt gemäß:

Gleichung 7-1
$$A_{Acs} = S_{Acs} \cdot U_{Acr}$$

Dieser Zusammenhang ist trivial. Jedoch gilt es zu berücksichtigen, dass der Umsatz nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern auch der Verweilzeit ist. Diese wird durch die Katalysatoroberfläche mitbestimmt und nimmt mit der Katalysatormasse zu. Die Selektivität hingegen ist, geht man von dem einfachen Dreieckschema (Abbildung 2-1) und Reaktionen erster Ordnung aus, in erster Linie von der Temperatur abhängig. Vor diesem Hintergrund kann ein Katalysator mit schlechterer Ausbeute aber höherer Selektivität bei einer erhöhten Einwaage letztlich eine bessere Performance zeigen. Die für die verschiedenen Katalysatorproben im TPReaktions-Experiment anfänglich beobachteten Unterschiede relativieren sich möglicherweise im Zuge einer Massenvariation.

Mit Hilfe von BET-Messungen sind die spezifischen Oberflächen ermittelt worden. Im Zuge der Massenvariation ist abzuklären, inwiefern die Aktivität direkt mit dieser skaliert, also nicht die Einwaage sondern, die bereitgestellte Oberfläche für die Performance maßgeblich ist. Nimmt man die hydrothermale und die sprühgetrocknete Katalysatorprobe als Vergleich, so verhalten sich die BET-Oberflächen mit 32 und 3 m²g⁻¹ in etwa wie 10:1. Insofern könnte man postulieren, dass die 10 fache Einwaage an sprühgetrocknetem Katalysator zu vergleichbaren Umsatz-, Ausbeute- und Selektivitätskurven führen müsste, da identische Oberflächen für die Reaktion angeboten werden. Weiterhin erlauben derartige Experimente eine experimentelle Beurteilung des axialen Konzentrationsverlaufes über die Schüttungslänge. Der über TPReaktions-Experimente ermittelte Verlauf der Volumenanteile ist eine Funktion der Temperatur. Abhängig von der verwendeten Einwaage an Katalysatormaterial liegt eine Schüttung mit mehr oder weniger ausgedehnter Länge vor. Die gemessenen Volumenanteile sind eine integrale Funktion der gesamten Schüttung und damit nicht alleine eine Funktion der Reaktortemperatur, sondern auch der Schüttungslänge (sofern radiale Inhomogenitäten unbetrachtet bleiben). Die experimentelle Bestimmung solcher ortsabhängigen Konzentrationsverläufe ist mit dem verwendeten Aufbau nicht möglich.

Mittels der Massenvariation kann diese Einschränkung jedoch umgangen werden. Eine Messung mit 12,5 mg Einwaage entspricht in ihren ermittelten Verläufen beispielsweise dem ersten Segment mit 1/8 der Gesamtlänge einer Katalysatorschüttung von 100 mg. Durch Verwendung zusätzlicher Katalysatormassen ist eine Rekonstruktion der axialen Ausbeute-, Umsatz- und Selektivitätsprofile an definierten Orten der Katalysatorschüttung möglich, wie in Abbildung 7-62 durch die im rechten Bildabschnitt abgebildeten experimentelle Ausbeutekurven angedeutet.

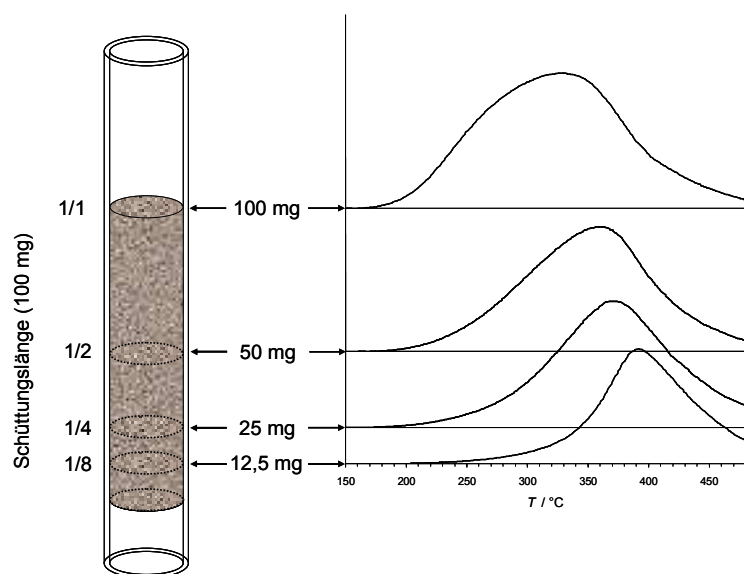


Abbildung 7-62: Konstruktion des axialen Ausbeuteprofiles aus den Massenvariationen. Links dargestellt die schematische Katalysatorschüttung von 100 mg, die in einzelne Abschnitte von 1/8, 1/4 usw. Länge gegliedert werden kann. Rechts abgebildet sind die den Schüttungslängen zugeordneten Ausbeuteverläufe, wie sie aus den Massenvariationen erhalten wurden.

Es werden mit den drei hergestellten Katalysatorproben Reihen von TPReaktions-Experimenten mit unterschiedlichen Katalysatormassen durchgeführt. Hierbei kommen Einwaagen zwischen 12,5 mg und 200 mg zur Anwendung. Aufgrund der Fülle an Messwerten werden die einzelnen Messgrößen U_{Acr} , A_{Acs} , S_{Acs} , S_{CO} und S_{CO_2} über die Massenvariation jeweils in gesonderten Diagrammen präsentiert.

7.4.1 Massenvariation

7.4.1.1 Hydrothermal präparierter Katalysator

Für die erste Massenvariation am hydrothermal präparierten Katalysator HT erhält man anhand des dritten Zyklus von TPReaktions-Experimenten mit unterschiedlichen Einwaagen die in Abbildung 7-63 dargestellten Umsatzkurven an Acrolein.

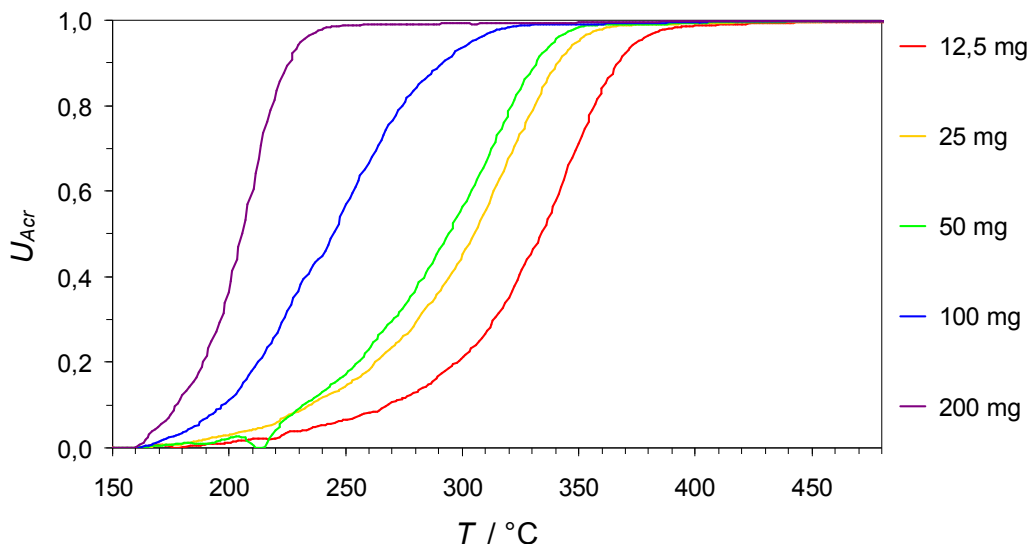


Abbildung 7-63: Umsätze an Acrolein als Funktion der Reaktortemperatur erhalten aus den dritten Rampen von TPReaktions-Experimenten mit variierenden Einwaagen des Katalysators HT.

Generell beobachtet man mit der Zunahme der Katalysatormasse eine Verschiebung des gesamten Kurvenverlaufs zu niedrigeren Temperaturen. Für die Ausbeute an Acrylsäure ergibt sich der in Abbildung 7-64 wiedergegebene Verlauf über die Experimente. Man beobachtet den bereits in den Umsatzkurven ablesbaren Trend einer Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Temperaturen mit Zunahme der Katalysatoreinwaage. Für eine Einwaage von 12,5 mg erhält man ein Ausbeutemaximum von 76 % bei 378 °C, welches für die nächst höhere Einwaage von 25 mg auf 80 % bei 356 °C ansteigt. Alle weiteren Einwaagen zeigen nur noch eine geringe Zunahme, jedoch die erwähnte Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen. Die 200 mg Messung stellt hier den Grenzfall der experimentellen Möglichkeiten dar. Es entsteht im Reaktor aufgrund der Schüttungshöhe von ca. 15 mm ein nicht unerheblicher Druckaufbau, der sich durch Kanalbildung zum Teil spontan abbauen kann und hierdurch Konzentrationsänderungen im Feed erzeugt. Daraus resultierten die geringere Ausbeute und der unstete Kurvenverlauf. Die Temperaturverschiebung ist aber eindeutig nachweisbar.

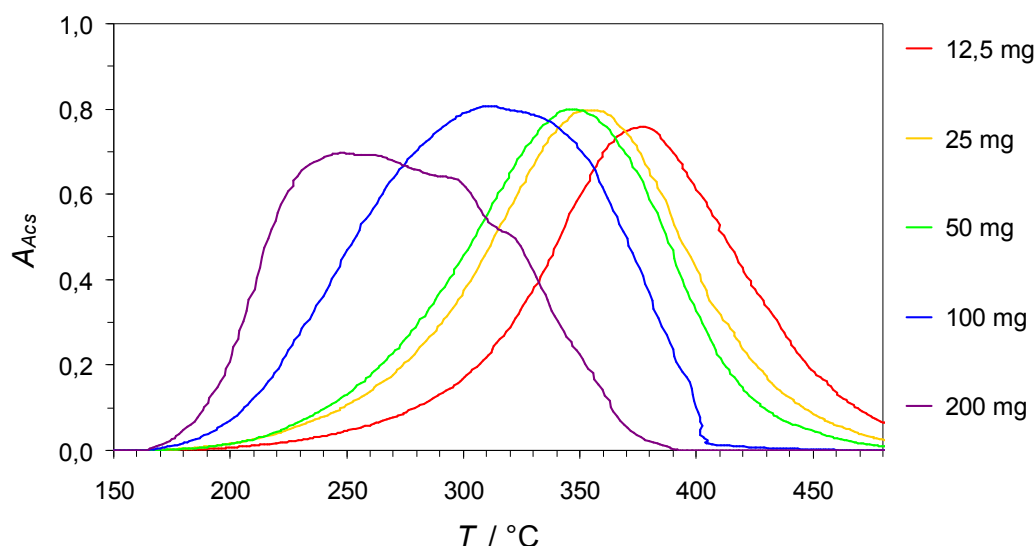


Abbildung 7-64: Ausbeuten an Acrylsäure als Funktion der Reaktortemperatur erhalten aus den dritten Rampen von TPReaktions-Experimenten mit variierenden Einwaagen des Katalysators HT.

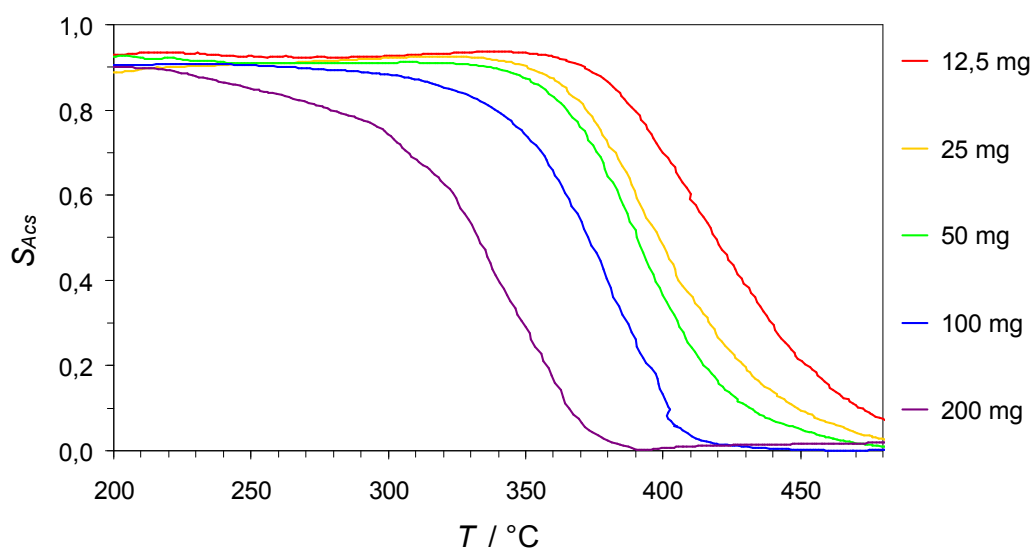


Abbildung 7-65: Selektivitäten zu Acrylsäure als Funktion der Reaktortemperatur erhalten aus den dritten Rampen von TPReaktions-Experimenten an variierenden Einwaagen von 12,5 bis 200 mg des Katalysators HT.

Für die Selektivitäten der Partialoxidation (Abbildung 7-65) und der Totaloxidation (Abbildung 7-66 und Abbildung 7-67) erhält man im Zuge der Massenvariation die dargestellten Ergebnisse. Für die Selektivität zu Acrylsäure beobachtet man im Einwaagebereich von 12,5 bis 100 mg ebenfalls eine Verschiebung der Maxima zu niedrigeren Temperaturen. Im Temperaturbereich von 300 °C erhält man, mit Ausnahme für eine Einwaage von 200 mg, durchweg vergleichbare Selektivitäten von über 90 %. Bei 200 mg Einwaage treten, wie bereits erwähnt, Kurzschlussströme auf, die die Konzentrationsverläufe

verfälschen. Abbildung 7-66 zeigt die Selektivitätsverläufe der Totaloxidation zu CO als Funktion der Temperatur für die Massenvariation.

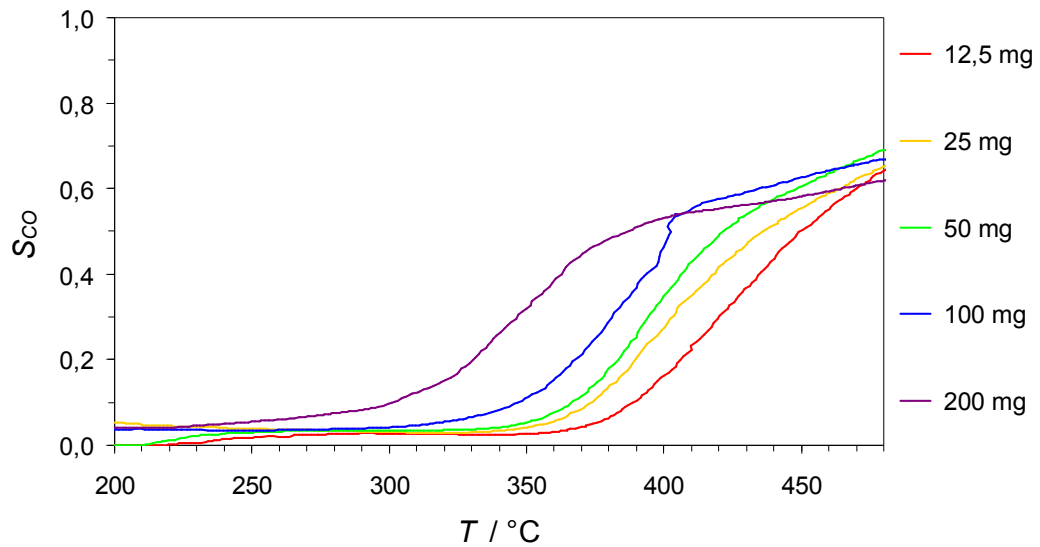


Abbildung 7-66: Selektivitäten zu CO als Funktion der Reaktortemperatur erhalten aus den dritten Rampen von TPReaktions-Experimenten mit variierenden Einwaagen von 12,5 bis 200 mg der Probe HT.

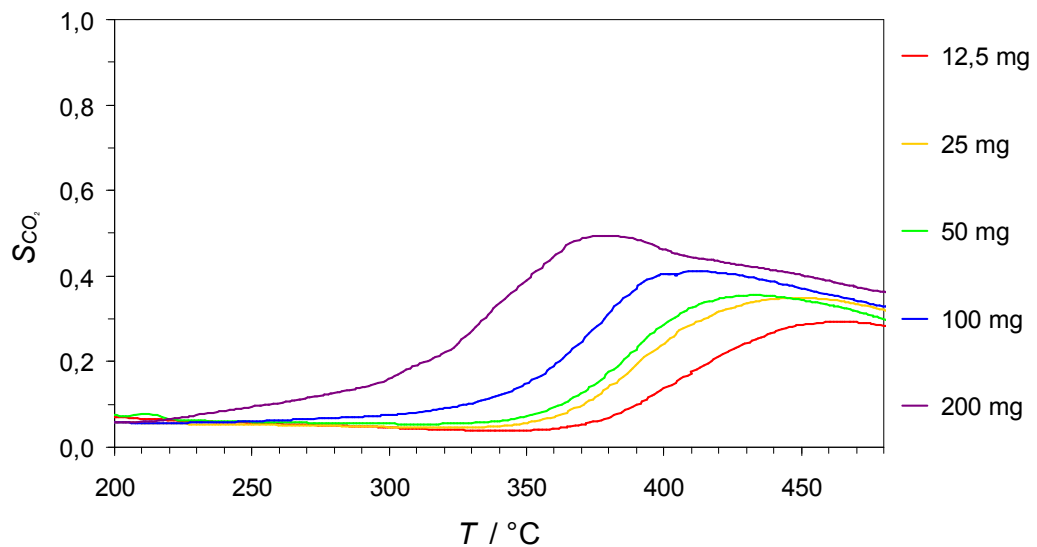


Abbildung 7-67: Selektivitäten zu CO_2 als Funktion der Reaktortemperatur erhalten aus den dritten Rampen von TPReaktions-Experimenten mit variierenden Einwaagen von 12,5 bis 200 mg der Probe HT.

Der Einfluss der Katalysatormasse ist für die Selektivitäten zu CO als auch CO_2 identisch. In beiden Fällen tritt eine Verschiebung des Kurvenzugs zu niedrigeren Temperaturen auf. Für die Selektivität zu CO_2 beobachtet man zusätzlich noch eine Steigerung des Maximalwerts. Oberhalb von 430 °C nimmt der Einfluss der Katalysatormasse auf den Verlauf der Selektivität stark ab.

7.4.1.2 Sprühgetrockneter Katalysator

Die Ergebnisse für die Umsatzkurven als Funktion der Reaktortemperatur aus der Massenvariation am sprühgetrockneten Katalysator SG im Einwaagebereich von 12,5 bis 200 mg sind in Abbildung 7-68 aufgeführt.

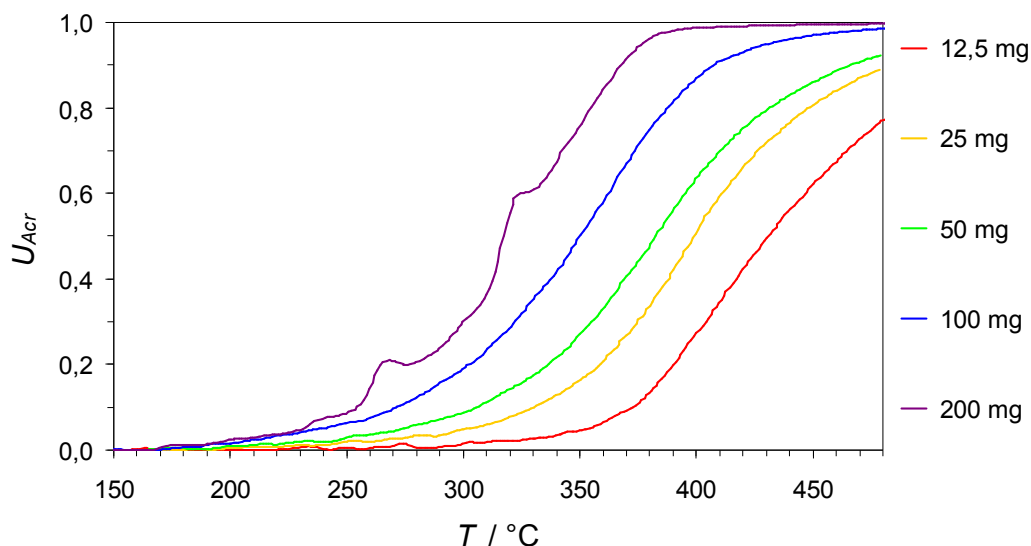


Abbildung 7-68: Umsätze an Acrolein als Funktion der Reaktortemperatur erhalten aus den dritten Rampen von TPReaktions-Experimenten mit variierenden Einwaagen des Katalysators SG. Es werden Einwaagen zwischen 12,5 und 200 mg verwendet.

Auch hier zeigt sich die schon von der hydrothermal präparierten Probe bekannte Verschiebung der Umsatzkurven zu niedrigeren Temperaturen mit steigender Katalysatormasse. Bei der geringsten Einwaage wird 50 % Umsatz bei rund 432 °C erreicht. Mit zunehmender Einwaage verschiebt sich diese Marke auf 399 °C (25 mg), 382 °C (50 mg), 349 °C (100 mg) und 317 °C (200 mg). Die Aktivität der sprühgetrockneten Probe ist, wie sich schon in vorangegangenen Kapiteln gezeigt hat, im Vergleich zu äquivalenten Einwaagen des hydrothermalen Katalysators signifikant kleiner. Zum einen liegt das Temperaturniveau bei Erreichen der 50 %-Umsatzmarke für die hydrothermal präparierte Probe deutlich niedriger, zum anderen erreicht die sprühgetrocknete Probe mit Ausnahme des 200 mg Versuches innerhalb der Rampe keinen Vollumsatz.

Eine Darstellung der erhaltenen Ausbeutekurven der Massenvariation an SG ist in Abbildung 7-69 wiedergegeben. Wie ersichtlich ist, nimmt auch hier mit der wachsenden Katalysatormenge die Ausbeute beständig zu. Betrachtet man das Maximum der Ausbeutekurven für die Einwaage von 12,5 mg, beobachtet man 27 % Ausbeute an Acrylsäure bei einer Temperatur von 445 °C. Mit steigenden Einwaagen verschiebt sich auch hier der

Kurvenverlauf zu niedrigeren Temperaturen und der Maximalwert nimmt zu. Für die höchste Einwaage von 200 mg erhält man ein Ausbeutemaximum von 75 % bei 375 °C.

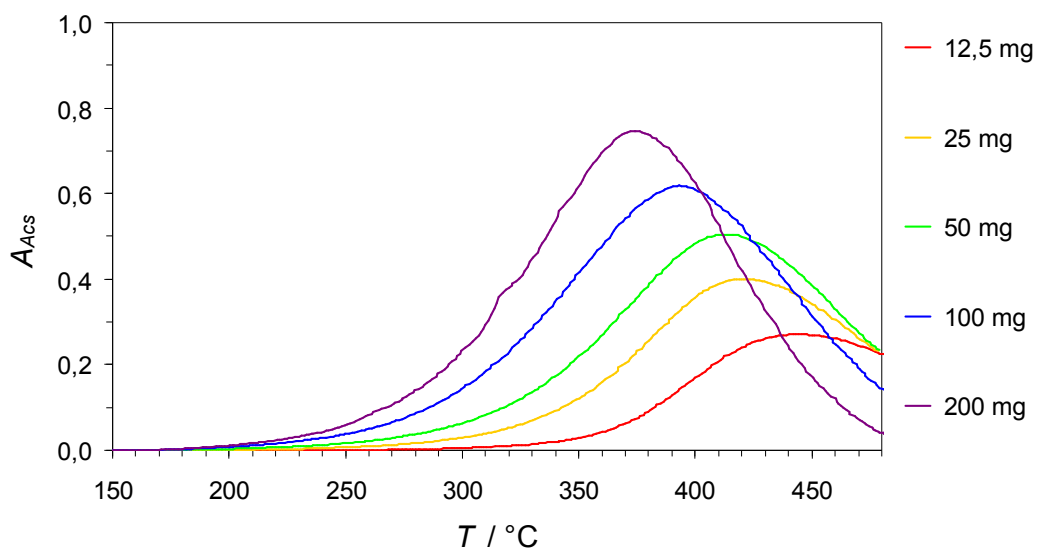


Abbildung 7-69: Ausbeuten an Acrylsäure als Funktion der Reaktortemperatur erhalten aus den dritten Rampen von TPReaktions-Experimenten mit variierenden Einwaagen des Katalysators SG.

Für die Selektivitäten von Partial- und Selektivoxidation erhält man die in Abbildung 7-70, Abbildung 7-71 und Abbildung 7-72 dargestellten Graphen. Sowohl die Selektivität zu Acrylsäure als auch zu CO zeigen nur eine gering ausgeprägte Abhängigkeit von der Katalysatormasse. Unterhalb von 350 °C zeigt sich nahezu keinerlei Abhängigkeit von der Einwaage.

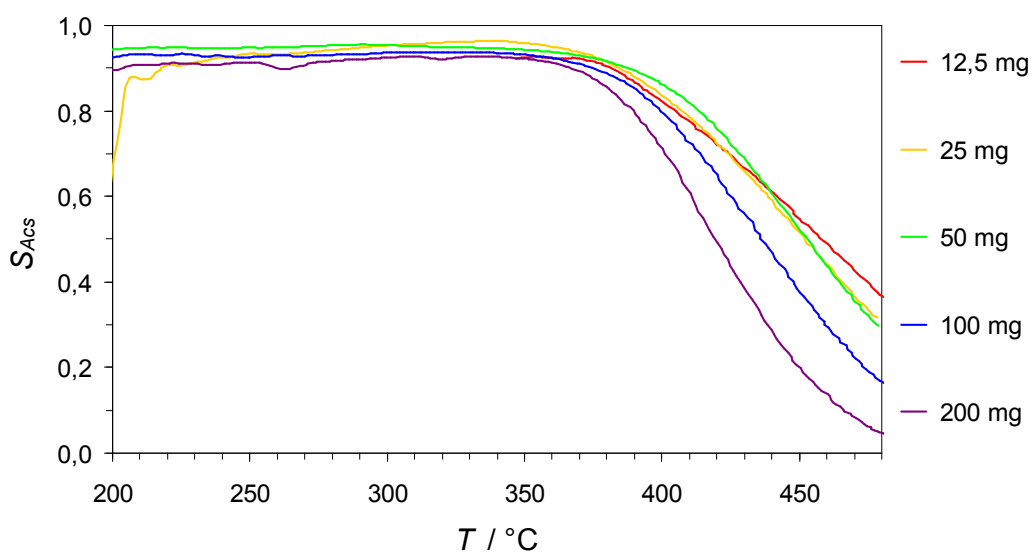


Abbildung 7-70: Selektivitäten zu Acrylsäure als Funktion der Reaktortemperatur erhalten aus den dritten Rampen von TPReaktions-Experimenten an variierenden Einwaagen von 12,5 bis 200 mg des Katalysators SG.

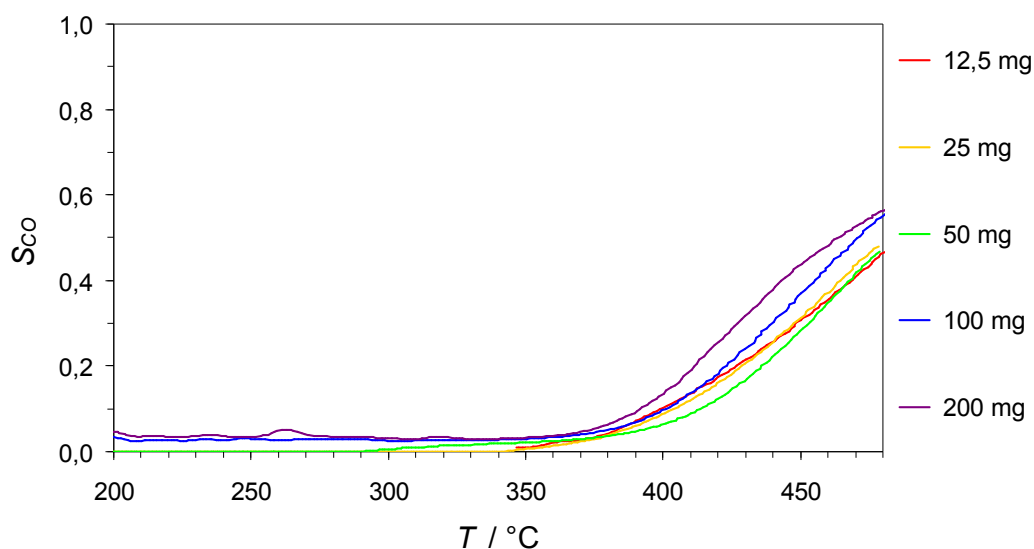


Abbildung 7-71: Selektivitäten zu CO als Funktion der Reaktortemperatur erhalten aus den dritten Rampen von TPReaktions-Experimenten mit variierenden Einwaagen von 12,5 bis 200 mg des Katalysators SG.

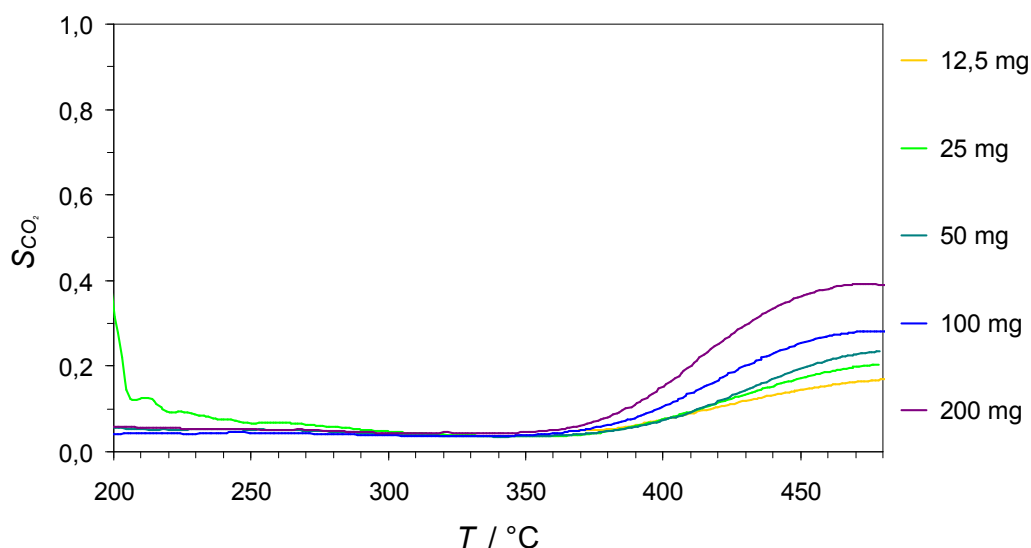


Abbildung 7-72: Selektivitäten zu CO₂ als Funktion der Reaktortemperatur erhalten aus den dritten Rampen von TPReaktions-Experimenten mit variierenden Einwaagen von 12,5 bis 200 mg des Katalysators SG.

Erst bei Temperaturen oberhalb 350 °C beobachtet man vor allem für die hohen Einwaagen von 100 und 200 mg eine Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen. Für die Selektivität zu CO₂ kann man hingegen die Zunahme des Maximums mit der Katalysatormasse beobachten. Inwiefern eine Verschiebung der Maxima auftritt, kann nicht beurteilt werden, da für Einwaagen <100 mg diese nicht vollständig abgebildet werden. Tendenziell wird die Selektivität zu CO₂ durch die Massenvariation stärker beeinflusst als dies für die Selektivität zu CO der Fall ist.

7.4.1.3 Hydrothermal nachbehandelter Katalysator

Für den hydrothermal nachbehandelten Katalysator ergeben sich für die Umsatzkurven die in Abbildung 7-73 aufgeführten Verläufe für die Massenvariation.

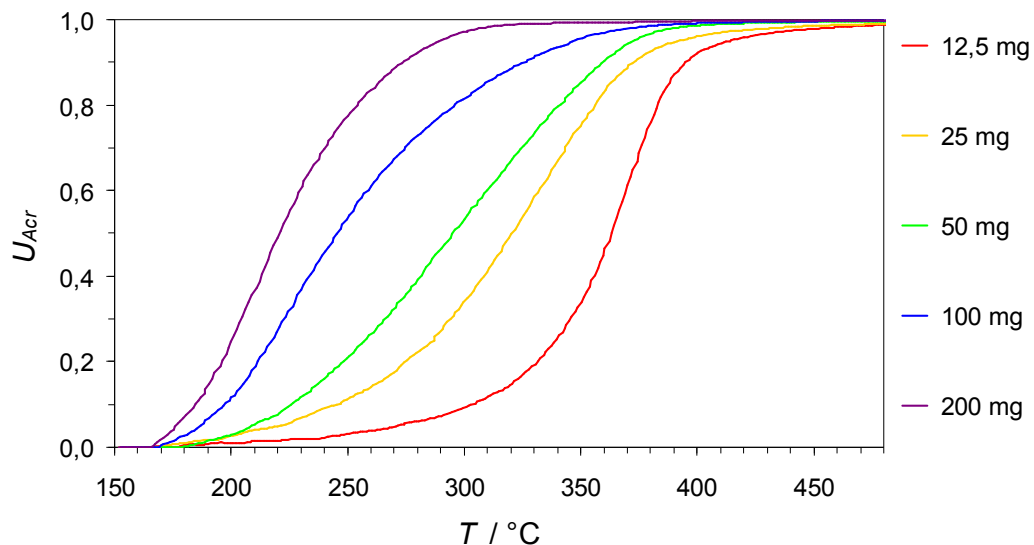


Abbildung 7-73: Umsätze an Acrolein als Funktion der Reaktortemperatur erhalten aus den dritten Rampen von TPReaktions-Experimenten mit variierenden Einwaagen des Katalysators HTNB. Es werden Einwaagen zwischen 12,5 und 200 mg verwendet.

Auch hier ist wieder, wie bei den anderen bisher präsentierten Massenvariationen, eine Verschiebung der Umsatzkurve zu niedrigeren Temperaturen durch Erhöhung der Katalysatormasse beobachtbar. Beginnend mit der 12,5 mg Messung wird 50 % Umsatz bei 365 °C erreicht. Wird die Einwaage verdoppelt, wird dieser Umsatz bereits bei 325 °C erreicht. Bei 50 mg erhält man entsprechend 300 °C, bei 100 mg rund 284 °C und bei 200 mg nur noch 223 °C. Die Aktivität der Katalysatorprobe HTNB liegt damit bei gleicher Einwaage deutlich über der des sprühtrockneten Katalysators SG und bestätigt somit die in Kapitel 7.2 aufgeführten Aktivitätstrends.

Die Ausbeute an Acrylsäure zeigt für die Massenvariation an HTNB die in Abbildung 7-74 dargestellten Verläufe. Neben der Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen beobachtet man eine Zunahme des Ausbeutemaximums mit der Katalysatormasse. Für 12,5 mg erhält man bei 392 °C eine Ausbeute von rund 60 %, die im Zuge der Variation bis auf 77 % bei nur noch 300 °C anwächst. Auch verbreitert sich die Kurvenform.

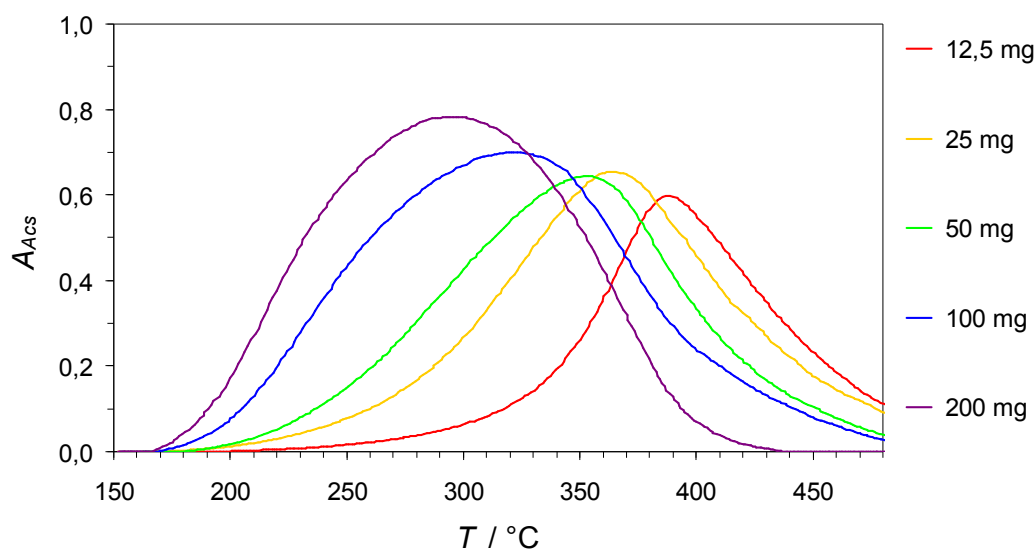


Abbildung 7-74: Ausbeuten an Acrylsäure als Funktion der Reaktortemperatur erhalten aus den dritten Rampen von TPReaktions-Experimenten mit variierenden Einwaagen des Katalysators HTNB. Es werden Einwaagen zwischen 12,5 und 200 mg verwendet.

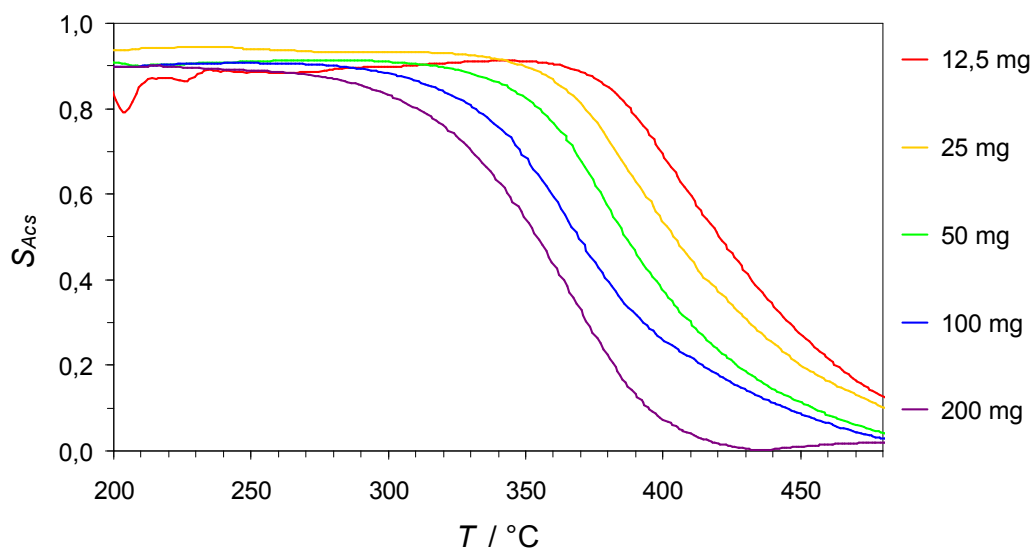


Abbildung 7-75: Selektivitäten zu Acrylsäure als Funktion der Reaktortemperatur erhalten aus den dritten Rampen von TPReaktions-Experimenten an variierenden Einwaagen von 12,5 bis 200 mg des Katalysators HTNB.

Für die Selektivitäten der Partial- und Totaloxidation liefert die Massenvariation die in Abbildung 7-75, Abbildung 7-76 und Abbildung 7-77 dargestellten Ergebnisse. Bei allen drei Grafiken ist die Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen mit zunehmender Katalysatormasse augenfällig. Im Falle der Selektivität zu Acrylsäure beobachtet man für die Messung mit 25 mg Katalysator noch eine Steigerung des Maximums im Vergleich zur Messung mit geringerer Einwaage. Alle höheren Einwaagen zeigen aber einen nahezu identischen Maximalwert von rund 82 %.

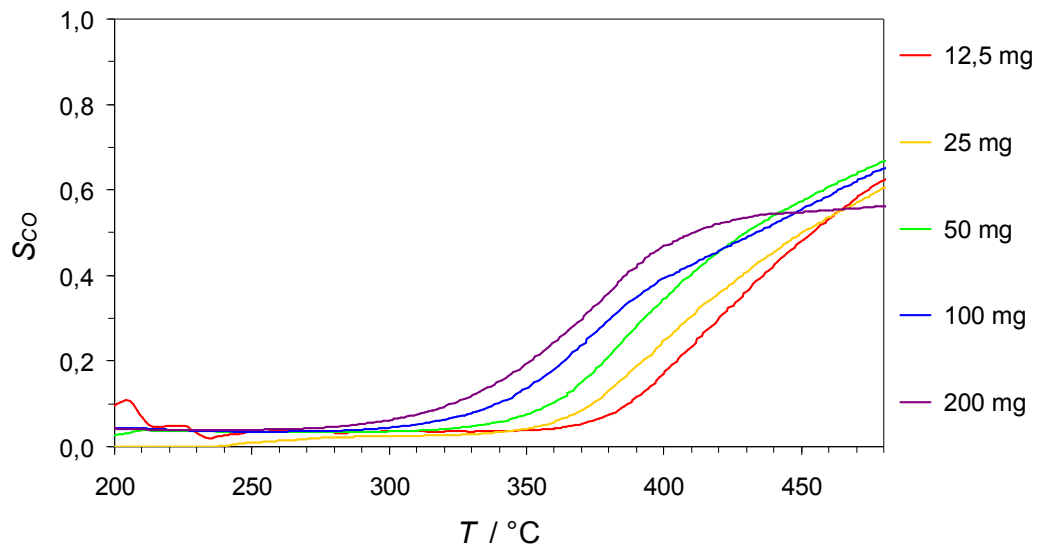


Abbildung 7-76: Selektivitäten zu CO als Funktion der Reaktortemperatur erhalten aus den dritten Rampen von TPReaktions-Experimenten mit variierenden Einwaagen von 12,5 bis 200 mg des Katalysators HTNB.

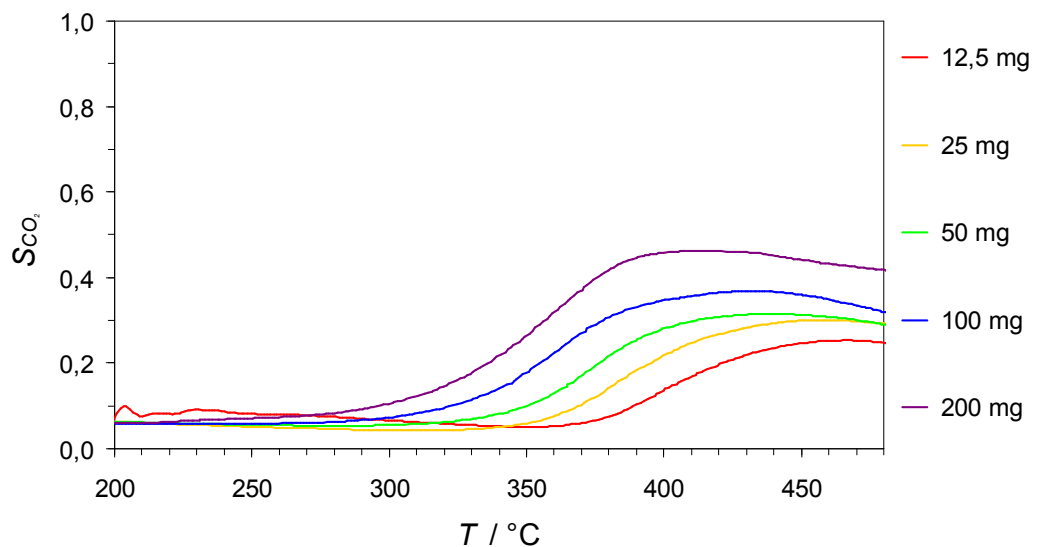


Abbildung 7-77: Selektivitäten zu CO_2 als Funktion der Reaktortemperatur erhalten aus den dritten Rampen von TPReaktions-Experimenten mit variierenden Einwaagen von 12,5 bis 200 mg des Katalysators HTNB.

Für die Selektivitäten zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zeigt sich ein Ansteigen des Maximalwertes mit zunehmender Katalysatormasse. Im Falle der Selektivität zu CO ist dieser Trend nicht ganz so stark ausgeprägt. Die Messungen für 100 und 200 mg weichen ab ca. 400 °C hiervon ab.

7.4.2 Diskussion der Ergebnisse der Massenvariationen

Wird die Katalysatormasse verdoppelt, wie es im Zuge der Massenvariation geschehen ist, wird die angebotene Oberfläche verdoppelt. Der Umsatz während eines TPReaktions-Experiments wird durch die Anzahl an verfügbaren Aktivzentren auf der Oberfläche beeinflusst. Weisen verschiedene Proben identische Umsatzkurvenform auf, ist dies gleichzusetzen mit einer identischen Anzahl an chemisch äquivalenten Aktivzentren. Dass die unterschiedlichen Aktivitäten der untersuchten Proben lediglich ein Ausdruck der unterschiedlich großen spezifischen Oberfläche sein könnten, wurde zu Beginn des Kapitels 7.4 bereits erwähnt. Die vorgestellten BET-Messungen lieferten für den sprühgetrockneten Katalysator SG mit $3\text{-}4\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ die geringste spezifische Oberfläche. Die hydrothermal präparierte Probe HT zeigte mit $30\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ schon eine bedeutend größere Oberfläche und die Probe HTNB mit $99\text{-}138\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ in der Reihe mit Abstand die größte. Ausgehend von diesen spezifischen Oberflächen wären äquivalente Aktivitäten beispielsweise bei einer Einwaage von 200 mg SG, 20 mg HT sowie 5 mg HTNB zu erwarten. Zur Überprüfung des oben genannten Postulats sind diejenigen Kombinationen an Einwaagen der drei Proben aus den Massenvariationen auszuwählen, die in ihrem Ausbeuteverlauf den geringsten Unterschied zeigen. Wenn die Verhältnisse der Einwaagen in etwa die Verhältnisse der gefundenen spezifischen Oberflächen widerspiegeln, wäre ein deutlicher Hinweis auf einen reinen Oberflächeneffekt gefunden.

Aus den Massenvariationen konnten drei verschiedene Einwaagen identifiziert werden, die vergleichbare Aktivitäten zeigen (Abbildung 7-78).

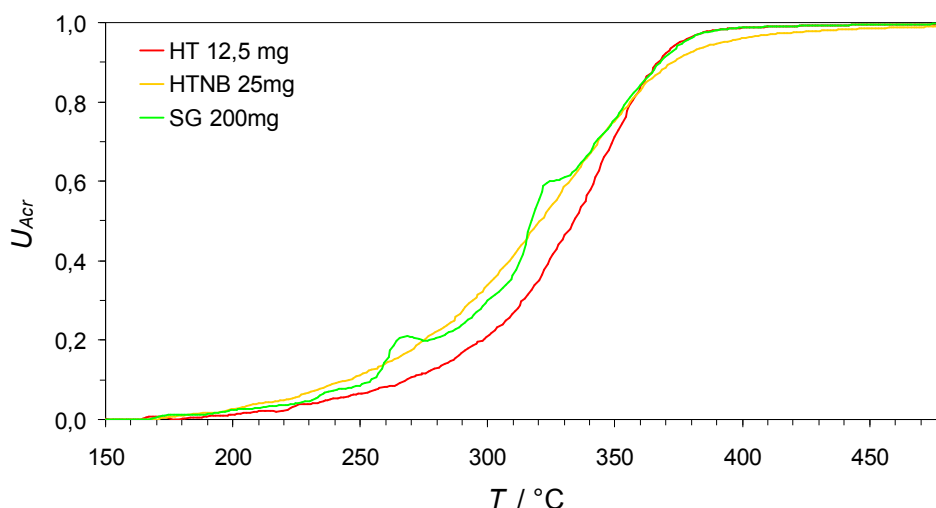


Abbildung 7-78: Auswahl von drei Umsatzkurven aus den Massenvariationen als Funktion der Temperatur. Verwendet wurden die angegebenen Einwaagen an Katalysator.

Wie ersichtlich ist, zeigen die drei unterschiedlich aktiven Katalysatoren in vergleichbare Aktivitäten. Für 200 mg SG zeigen sich, wie bereits vorangehend erwähnt, experimentelle Artefakte in der Messung. Der resultierende Druckverlust über die Schüttung ist zu hoch, was zu Pulsationen im Reaktorfeed führt. Die gefundenen Einwaagekombinationen sind zusätzlich mit den ermittelten spezifischen Oberflächen (siehe auch Kapitel 7.1.3) in Tabelle 7-7 aufgelistet. Die erhaltenen Massen resultieren aus dem begrenzten Datensatz an Einwaagen. Grundsätzlich sind eine Vielzahl von Kombinationen denkbar, allen gemein sind jedoch die Verhältnisse der Massen zueinander.

Tabelle 7-7: Satz von Einwaage der drei Katalysatorproben, die im Rahmen der TPReaktions-Experimente identische Aktivitäten zeigen.

Probe	Einwaage / mg	Massenverhältnis (bezogen auf HT)	BET / m ² g ⁻¹
HT	12,5	1	30
HTNB	25	2	99–138
SG	200	16	3–4

Für das Verhältnis der Massen an SG zu HT findet sich nicht der postulierte Wert von 10 sondern mit 16 ein deutlich größerer. Für die Probe HTNB wird die Diskrepanz zwischen spezifischer Oberfläche, Aktivität und erforderlicher Einwaage noch gravierender: Erwartet wurde eine Einwaage von 5 mg, ermittelt wurde jedoch 12,5 mg. Die katalytische Aktivität der Mischoxidproben skaliert demnach nicht linear mit der Oberfläche. Ein realer Katalysator wird neben Aktivzentren auch inaktive Plätze bieten, die zwar für die Partialoxidation keine Rolle spielen, jedoch mittels Stickstoffphysisorption erfasst werden. Die Summe aus katalytisch aktiver Oberfläche und inaktiven Arealen entspricht der BET-Oberfläche. Nimmt man die aktivste Probe HT als Bezug kann ausgesagt werden, dass bei der Probe HTNB der Anteil an Aktivzentren an der spezifischen Oberfläche nur etwa die Hälfte ausmacht. Bei der Probe HTNB reduziert sich dieser Anteil noch weiter auf ca. 1/16. Massenbezogen nimmt aber dennoch die Zahl an Aktivzentren bei der Probe HTNB zu, wenn auch nicht im gleichen Maße, wie es für die BET-Oberfläche der Fall ist.

Ob für diese Verschiebung der Verhältnisse zwischen inerter und aktiver Oberfläche des Katalysators SG und HTNB der in Kapitel 7.1.5 skizzierte Mechanismus aus Anlösen der amorphen Matrix und erneutem Auskristallisieren während der hydrothermalen Nachbehandlung verantwortlich ist, kann nur spekuliert werden. Ein reiner Oberflächeneffekt ist für die unterschiedlichen Aktivitäten der Katalysatorproben nicht verantwortlich. Die Ergebnisse der Massenvariation wurden dahingehend interpretiert, dass die Proben auch

zusätzlich inaktive Oberflächenanteile aufweisen. Die beobachteten Aktivitäten sind eine Folge der verschiedenen spezifischen Oberflächen in Kombination mit den unterschiedlichen Verhältnissen von aktiven zu inaktiven Oberflächen. Diese Interpretation ist aber nur haltbar, wenn die verschiedenen Katalysatoren sich nicht in ihrer Mikrokinetik unterscheiden. Laufen an den drei Proben mechanistisch verschiedene Reaktionen für die Partialoxidation ab, unterscheiden sich also die Aktivzentren deutlich voneinander, ist die oben genannte Argumentation in Frage zu stellen.

7.5 SSITKA

Um tiefer gehende Erkenntnisse über die während der Katalyse ablaufenden Reaktionen gewinnen zu können und zu überprüfen, ob die kinetischen Abläufe an den drei Katalysatorproben vergleichbar sind, soll die Methode des Isotopenaustauschs unter stationären kinetischen Bedingungen angewandt werden. Zeigen sich hier gleiche Isotopenmuster und Sauerstoffkinetiken wäre dies eine Bestätigung des im vorherigen Kapitel diskutierten Oberflächeneffekts.

7.5.1 Äquivalente Aktivität

Sollen mechanistische Details verschiedener Katalysatorproben untersucht werden, ist wichtig, dass die unterschiedlichen Isotopenmuster nicht durch die experimentellen Bedingungen beeinflusst werden. Dafür muss Sorge getragen werden, dass die Gesamtverbrauchsgeschwindigkeit an Sauerstoff bzw. der Umsatz an Acrolein identisch sind. Bei den Massenvariationen wurden für die verschiedenen Katalysatorproben Einwaagen bestimmt, die äquivalente Aktivitäten gezeigt haben (Abbildung 7-78). Es wurden Einwaagenverhältnisse für HT, HTNB und SG von 1:2:16 gefunden. Die in der Massenvariation gewählte Einwaage an SG betrug 200 mg und führte aufgrund des hohen Druckverlustes zu unerwünschten Artefakten, so dass die Einwaagen für die SSITKA-Messungen reduziert werden müssen. Einwaagen von 150 mg stellen das experimentell akzeptable Maximum dar. Die Einwaage kann auch nicht beliebig reduziert werden, da ansonsten der Reaktorquerschnitt nicht mehr vollständig ausgefüllt wird. Als Kompromiss werden die folgenden in Tabelle 7-8 aufgeführten Einwaagen verwendet.

Tabelle 7-8: Verwendete Einwaagen für die SSITKA-Experimente.

Probe	Einwaage / mg	Massenverhältnis (bezogen auf HT)
HT	10	1
HTNB	20	2
SG	150	15

Aus den mittels SSITKA-Messungen erhaltenen temperaturabhängigen Volumenanteilen werden die Kenngrößen Umsatz an Acrolein, Ausbeute an Acrylsäure sowie Selektivität zu Acrylsäure ermittelt. Für die drei Katalysatoren erhält man im Temperaturbereich von 285 bis 375 °C die in Abbildung 7-79 aufgeführten Kurven. Die Umsätze an Acrolein unterscheiden sich anfangs sehr wenig voneinander, mit Zunahme der Reaktortemperatur zeigt sich aber

eine Abweichung des hydrothermal nachbehandelten Katalysators von den Kurvenzügen der sprühtrockneten und hydrothermal präparierten Proben. 50 % Umsatz wird etwa bei 330 bis 340 °C erreicht. Einen analogen Trend findet man auch in den Verläufen der Ausbeute an Acrylsäure wieder. In allen drei Fällen wird das Maximum bei ca. 360 °C erreicht. Der hydrothermal nachbehandelte Katalysator erreicht mit 74 % einen um 10 Prozentpunkte höheren Wert. Für die Verläufe der Acrylsäureselektivität erhält man nahezu deckungsgleiche Kurvenzüge. Das Maximum der Selektivität wird bei etwa 83 % und einer Temperatur von ca. 345 °C erreicht.

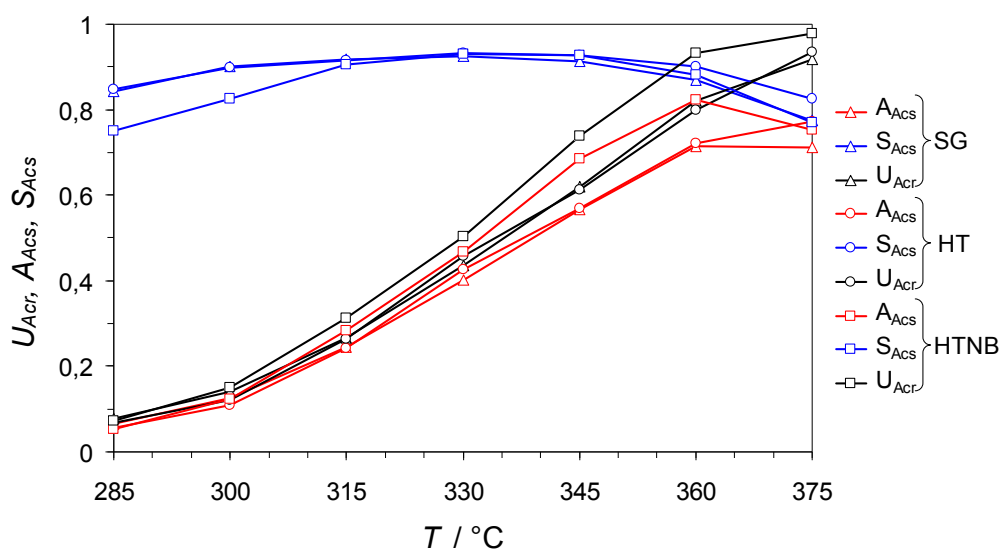


Abbildung 7-79: Aus den Volumenanteilen im Rahmen von SSITKA-Experimenten ermittelte Kenngrößen Umsatz an Acrolein sowie Ausbeute und Selektivität zu Acrylsäure an den drei untersuchten Katalysatorproben. Als Einwaagen wurden 10 mg HT, 150 mg SG und 20 mg HTNB verwendet.

Mit dem gewählten Temperaturintervall von 285 bis 375 °C wird für alle drei Proben ein Umsatzgebiet von rund 10 bis 90 % überstrichen, das zum einen das Ausbeutemaximum beinhaltet, andererseits aber weitab von der homogenen Gasphasenreaktion liegt, die ab ca. 370 °C einzusetzen beginnt [End2009]. Mit den angepassten Einwaagen erhält man näherungsweise deckungsgleiche Kurvenzüge, die eine Interpretation der SSITKA-Ergebnisse ermöglichen.

7.5.2 Konzentrationsverläufe

Das experimentelle Vorgehen entspricht dem in Kapitel 6.5 beschriebenen Prozedere. Die Katalysatorproben werden in einem vorangehenden TPReaktions-Experiment eingefahren und, beginnend mit der niedrigsten Temperatur, einem mehrstündigen Einfahrprozess unterzogen, bevor mit der eigentlichen SSITKA-Messung begonnen wird. Die aus dem SSITKA-Experiment resultierenden isothermen Konzentrationsprofile im Zeitraum von 0 bis 1200 Sekunden werden nachfolgend einmal vollständig zwecks Erläuterung gezeigt. Für alle weiteren Temperaturen und Katalysatorproben sind diese ähnlich geartet und unterscheiden sich hauptsächlich quantitativ, weshalb auf eine detaillierte Beschreibung aller übrigen Konzentrationsverläufe der übrigen SSITKA-Messungen verzichtet wird. Die Diagramme können dem Anhang entnommen werden.

Für den hydrothermal präparierten Katalysator HT erhält man für eine Reaktortemperatur von 330 °C bei einer Einwaage von 10 mg die in Abbildung 7-80 und Abbildung 7-81 dargestellten Konzentrationsverläufe für die betrachteten Isotopologe der Partialoxidation von Acrolein.

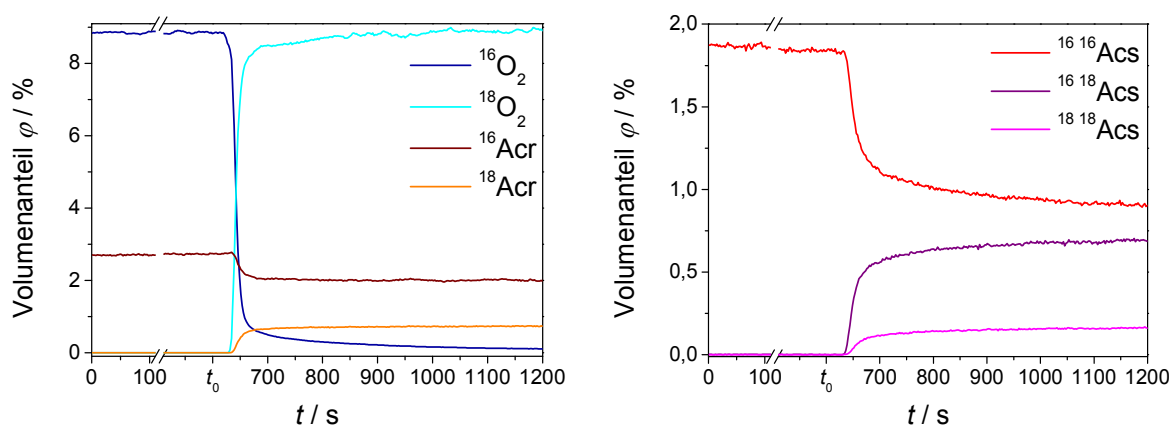


Abbildung 7-80: Konzentrationsverläufe für die verschiedenen Isotopologe innerhalb eines SSITKA-Experiments bei einer Reaktortemperatur von 330 °C an 10 mg des Katalysators HT als Funktion der Zeit. Zum Zeitpunkt t_0 erfolgt der Wechsel von $^{16}\text{O}_2$ auf einen äquivalenten Strom an $^{18}\text{O}_2$. **Links** dargestellt sind die Verläufe der Edukte Acrolein und Sauerstoff. **Rechts** dargestellt sind die Verläufe der Isotopologe der Acrylsäure.

Bei der Probe HT handelt es sich um einen im Vergleich zum sprühtrockneten Katalysator aktiveren Katalysator, der bereits bei einer Temperatur von 330 °C einen deutlichen Umsatz von 46 % zeigt (siehe auch Kapitel 7.2.3). Ausgehend von einem Feed aus 5 Vol.-% Acrolein und 10 Vol.-% Sauerstoff beobachtet man im SSITKA-Experiment bei 330 °C eine deutliche Abnahme auf 2,7 Vol.-% im Falle des Acroleins sowie 8,8 Vol.-% für Sauerstoff. Entsprechend werden ca. 1,8 Vol.-% Acrylsäure gebildet. Zum Zeitpunkt t_0 bei 600 Sekunden erfolgt der

Wechsel von $^{16}\text{O}_2$ auf $^{18}\text{O}_2$. Mit Dosierung des Sauerstoffisotops $^{18}\text{O}_2$ beobachtet man das Auftreten aller ^{18}O -Isotopologe des Produktspektrums. In Abbildung 7-80 kann man den Wechsel von $^{16}\text{O}_2$ auf $^{18}\text{O}_2$ gut nachvollziehen. Beim hydrothermal präparierten Katalysator beobachtet man markiertes Acrolein. Das Auftreten von ^{18}Acr resultiert aus einem Austausch des (markierten) Gittersauerstoffs mit dem Carbonylsauerstoff und konnte bereits an sprühgetrockneten Katalysatorsystemen beobachtet werden [Kam2007b, End2009]. Da über diesen Tauschmechanismus markiertes Acrolein entsteht, erklärt sich auch das Auftreten von doppelt markierter Acrylsäure.

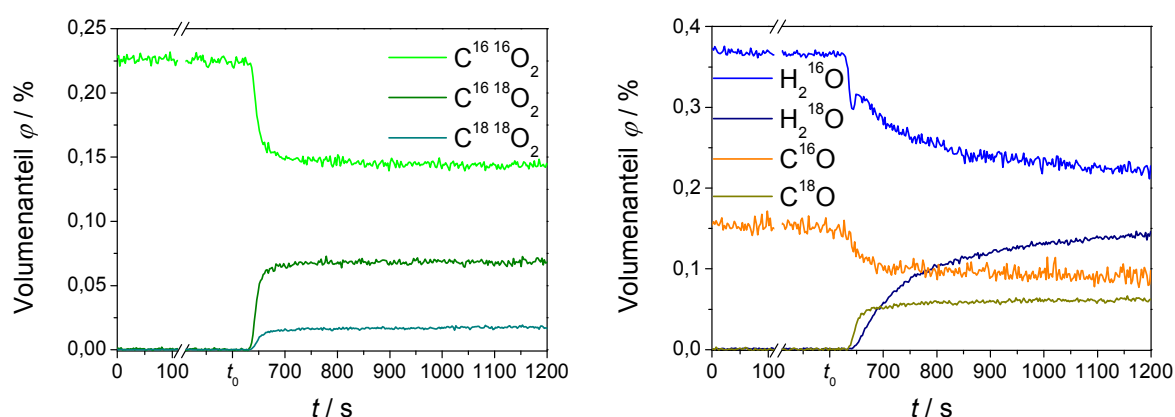


Abbildung 7-81: Konzentrationsverläufe für die verschiedenen Isotopologe innerhalb eines SSITKA-Experiments bei einer Reaktortemperatur von 330 °C an 10 mg des Katalysators HT als Funktion der Zeit. Zum Zeitpunkt t_0 erfolgt der Wechsel von $^{16}\text{O}_2$ auf einen äquivalenten Strom an $^{18}\text{O}_2$. **Links** dargestellt sind die Verläufe des Totaloxidationsproduktes CO_2 und seiner Isotopologe. **Rechts** dargestellt sind die Verläufe der Totaloxidationsprodukte CO und H_2O und ihrer Isotopologe.

Das Auftreten der Totaloxidationsprodukte ist bei 330 °C Reaktortemperatur ebenfalls beobachtbar, wenn auch nur in geringem Umfang. Man beobachtet 0,22 Vol.-% CO_2 , 0,36 Vol.-% H_2O und 0,16 Vol.-% CO . Nach erfolgtem Sprung auf $^{18}\text{O}_2$ kann man auch für die Totaloxidationsprodukte das Auftreten der entsprechenden Isotopologe beobachten (Abbildung 7-81).

7.5.3 Isotopologenverhältnis

Das Isotopologenmuster bei SSITKA-Experimenten resultiert aus den Geschwindigkeiten der Oberflächenreaktionen. Zu jedem sauerstofftragenden Produkt führt - bildlich gesprochen - ein Reaktionspfad, in welchem Sauerstoff mit einer charakteristischen Geschwindigkeit eingebaut wird. Die jeweilige Geschwindigkeit definiert letztlich, wie schnell das Konzentrationsprofil des Produkts dem Sprung während des SSITKA-Experiments folgt.

Die isotherme Verbrauchsgeschwindigkeit von Sauerstoff während der Reaktion am Katalysator entspricht der Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten aller parallelen Reaktionspfade, die zu einem sauerstofftragenden Produkt führen. Bei reinen Partial- und Totaloxidationen, wie der hier betrachteten Acroleinoxidation, ist die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit proportional zur Acroleinverbrauchsgeschwindigkeit und damit proportional zum Acroleinumsatz. Die Geschwindigkeit, mit der sich der Isotopentausch in den Produkten niederschlägt, gibt indirekt die Reaktionsgeschwindigkeit im jeweiligen Pfad wieder. Eine Beobachtung der Konzentrationen als Funktion der Zeit nach dem Sprung liefert Details der internen Reaktionsgeschwindigkeiten unter stationären Bedingungen.

Bei den Mischoxidkatalysatoren gestaltet sich die Ableitung schwieriger, da der Katalysator selbst mit seinem Sauerstoffgitter am Reaktionsgeschehen teilnimmt [Kam2007b]. Dieses zusätzliche Reservoir an unmarkiertem Sauerstoff verzögert den Einbau von ^{18}O aus der Gasphase in die Produkte (siehe auch Abbildung 3-7). Nichts desto trotz können auch hier wertvolle Informationen zum Reaktionsgeschehen gewonnen werden, da eine unterschiedliche Konzentrationsentwicklung bei verschiedenen Proben einen qualitativen Vergleich erlaubt.

Für die Ermittlung der Isotopologenverhältnisse (IV) werden bei den SSITKA-Experimenten zum Zeitpunkt $t=1200\text{ s}$, also kurz vor dem Rücksprung, die Volumenanteile an markierten und unmarkierten Komponenten ausgelesen. Aus den so gefundenen Werten erhält man nach den in Kapitel 6.5.1 aufgeführten Gleichungen die Isotopologenverhältnisse der Komponenten Acrolein, Acrylsäure, CO , CO_2 und H_2O . Für 10 mg hydrothermal präparierte Probe HT erhält man die in Abbildung 7-82 dargestellten Isotopologenverhältnisse als Funktion des Umsatzes an Acrolein. Man beobachtet mit zunehmendem Umsatz eine Zunahme des Isotopologenverhältnisses für alle betrachteten Komponenten. Das ist gleichbedeutend mit einem verstärkten Einbau von $^{18}\text{O}_2$ mit steigendem Umsatz. Wasser nimmt hier eine Sonderstellung ein. Man beobachtet relativ konstante Werte für das Isotopologenverhältnis von rund 40 %, dass jedoch vom Umsatz unbeeinflusst ist. Erst bei höheren Umsätzen von >80 % steigt das Isotopologenverhältnis für Wasser etwas an. Für die Komponenten Acrolein,

Acrylsäure, CO und CO₂ findet man für CO innerhalb der Reihe die höchsten Werte, gefolgt von Acrylsäure. Für CO₂ und Acrolein erhält man tendenziell eine identische Entwicklung.

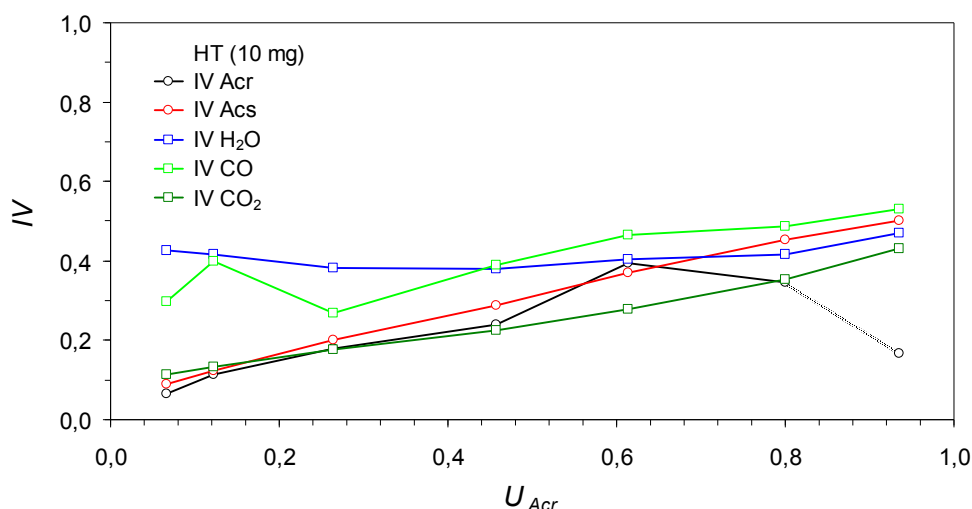


Abbildung 7-82: Isotopologenverhältnis IV für Acrolein, Acrylsäure, H₂O, CO und CO₂ erhalten aus SSITKA-Experimenten als Funktion des Umsatzes von Acrolein an 10 mg des Katalysators HT.

Für die sprühgetrocknete Probe SG und eine Einwaage von 150 mg erhält man aus der Auswertung der SSITKA-Experimente für die Isotopologenverhältnisse die in Abbildung 7-83 dargestellte Entwicklung als Funktion des Umsatzes an Acrolein. Auch hier findet sich für Wasser wieder ein gleich bleibendes Isotopologenverhältnis von etwa 40 %, welches in weiten Teilen unabhängig vom Umsatz ist und erst bei Umsätzen > 80 % ansteigt.

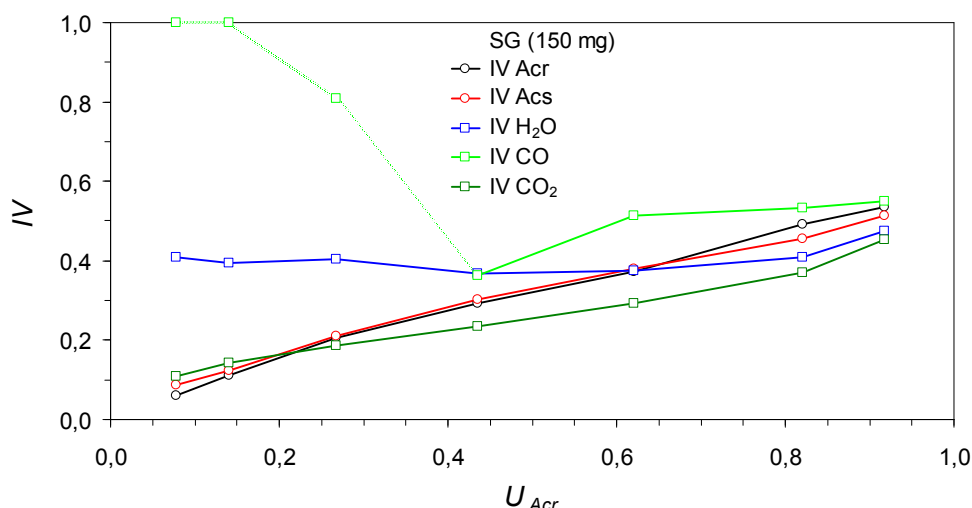


Abbildung 7-83: Isotopologenverhältnis IV für Acrolein, Acrylsäure, H₂O, CO und CO₂ erhalten aus SSITKA-Experimenten als Funktion des Umsatzes von Acrolein an 20 mg des Katalysators SG.

Alle anderen Komponenten zeigen eine deutliche Zunahme des Isotopologenverhältnisses mit steigendem Umsatz. Innerhalb der Reihe Acrolein, Acrylsäure, CO und CO₂ zeigt CO die höchsten Werte. Die geringen CO-Volumenanteile bei Umsätzen < 30 % führen hier zu starken Abweichungen. Die entsprechenden Isotopologenverhältnisse sind darum gepunktet dargestellt und werden bei der Diskussion außen vor gelassen. Für Acrolein und Acrylsäure findet man ab Umsätzen von 20 % Verhältnisse, die zwischen denen von CO und CO₂ liegen. Entsprechend ergeben sich für CO₂ die geringsten Isotopologenverhältnisse. Bei Umsätzen < 30 % erhält man für Acrolein, Acrylsäure und CO₂ nahezu gleiche Messwerte.

Für den hydrothermal nachbehandelten Katalysator HTNB erhält man für das Isotopologenverhältnis anhand der SSITKA-Messungen die folgenden, in Abbildung 7-84 dargestellten, Verläufe als Funktion des Umsatzes an Acrolein.

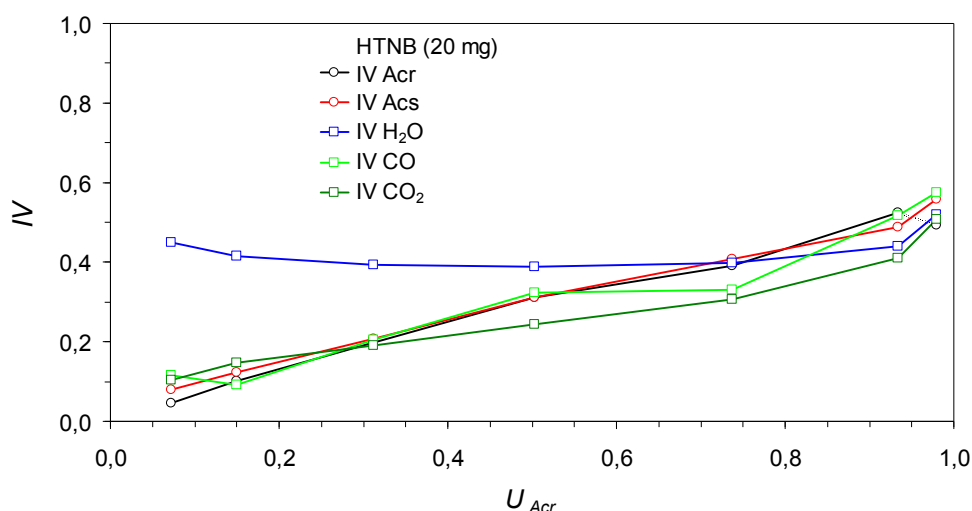


Abbildung 7-84: Isotopologenverhältnis IV für Acrolein, Acrylsäure, H₂O, CO und CO₂ erhalten aus SSITKA-Experimenten als Funktion des Umsatzes von Acrolein an 20 mg des Katalysators HTNB.

Wie bereits bei der hydrothermal präparierten und der sprühgetrockneten Probe beobachtet man für das Isotopologenverhältnis von Wasser gleich bleibende Werte von ca. 40 %.

Für die Komponenten Acrolein, Acrylsäure, CO und CO₂ erhält man als generellen Trend eine deutliche Zunahme des Isotopologenverhältnisses mit dem Umsatz. Die Kurvenzüge der einzelnen Komponenten liegen nahezu deckungsgleich. Für CO₂ beobachtet man bei Umsätzen < 35 % ein Abweichen vom gemeinsamen Trend. Der Kurvenzug liegt hier unter denen der anderen Komponenten.

7.5.4 Ausgebaute Sauerstoffmenge

Die Auswertung der SSITKA-Messungen erlaubt durch Sauerstoffbilanzierung eine Abschätzung der innerhalb des Versuchszeitraums von 10 min aus dem Katalysator ausgebauten Sauerstoffmenge. Für die hier untersuchte Partialoxidation an Mischoxiden stellt die Sauerstoffdynamik im Bulk einen wichtigen Schritt zum Verständnis der Aktivität dar. Für die drei Proben ergibt die Auswertung der SSITKA-Experimente die in Abbildung 7-85 dargestellten Ergebnisse als Funktion des Umsatzes an Acrolein.

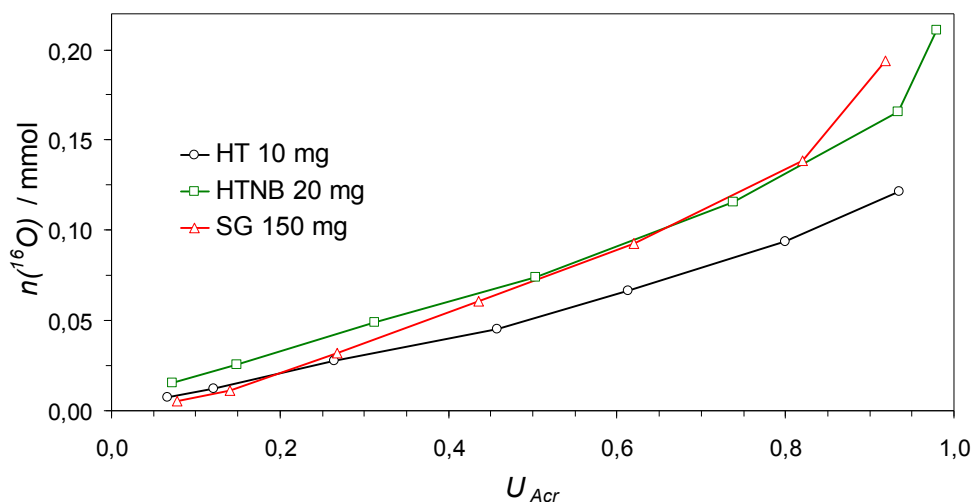


Abbildung 7-85: Ausgebaute Sauerstoffmenge $n(^{16}O)$ aus den SSITKA-Experimenten an den drei verschiedenen Katalysatorproben HT, SG und HTNB als Funktion des Umsatzes an Acrolein.

Man erhält für die drei Proben sehr ähnliche Werte. Die ausgebaute Sauerstoffmenge ist eine Funktion des Umsatzes an Acrolein und ist in allen drei Fällen zu diesem nahezu direkt proportional. Die sprühgetrocknete Probe SG und die hydrothermal nachbehandelte Probe HTNB zeigen in weiten Bereichen aufeinander liegende Kurvenverläufe. Die hydrothermal präparierte Probe HT liefert Messwerte, die durchweg unter denen der beiden anderen Proben liegen.

7.5.5 Diskussion der Ergebnisse der SSITKA

In der Diskussion der Massenvariation wurde postuliert, dass die unterschiedlichen Aktivitäten der Katalysatorproben allein aus den verschiedenen Dichten an aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche resultieren, jedoch kein grundlegender Unterschied hinsichtlich der Natur und Reaktivität der Zentren der drei Proben besteht. Sofern dies tatsächlich der Fall ist, sollten die gefundenen äquivalenten Einwaagen in den Isotopenexperimenten identische Ergebnisse zeigen. Darüber hinaus liefert die SSITKA auch Einblicke in die Sauerstoffdynamik am Katalysator. Beide Aspekte sollen nacheinander diskutiert werden.

Isotopologenverhältnisse

Betrachtet man die Isotopologenmuster von Acrylsäure und Kohlendioxid als Funktion des Umsatzes an Acrolein, fällt der strikt gleichartige Verlauf bei den verschiedenen Proben auf. Die entsprechenden Verläufe können Abbildung 7-86 und Abbildung 7-87 entnommen werden.

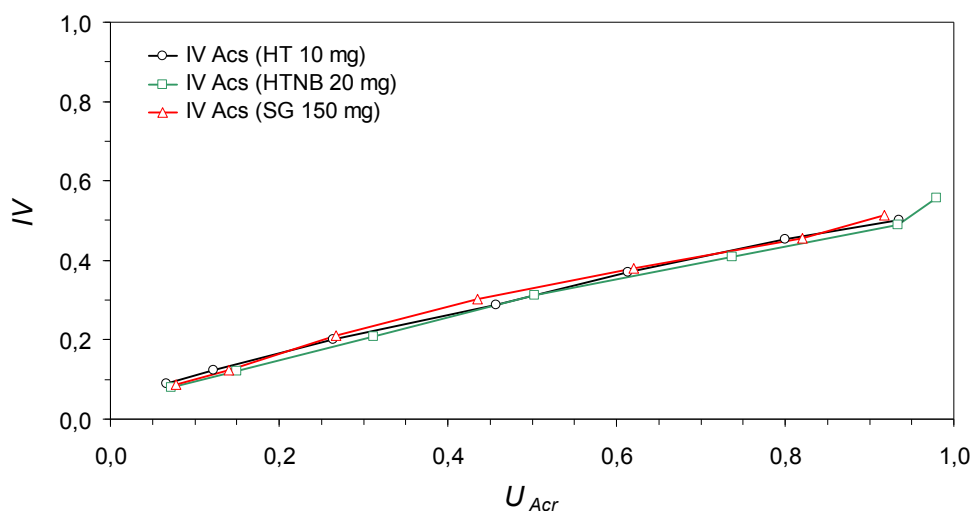


Abbildung 7-86: Darstellung der Isotopologenverhältnisse (IV) von Acrylsäure als Funktion des Umsatzes an Acrolein für die drei Katalysatorproben HT, HTNB und SG.

Für die weiteren Isotopologenverhältnisse erhält man vergleichbare Verläufe. Gleichartige Isotopologenverhältnisse resultieren nur dann, wenn die zugrunde liegenden Reaktionsschritte mit gleichen Geschwindigkeiten ablaufen. Liegen unterschiedliche Aktivzentren vor, sind deutliche Abweichungen der Ergebnisse bei den Proben zu erwarten. Die Ergebnisse sind ein Indiz für die bereits bei der Diskussion der Massenvariation postulierten identischen mechanistischen Abläufe auf der Katalysatoroberfläche.

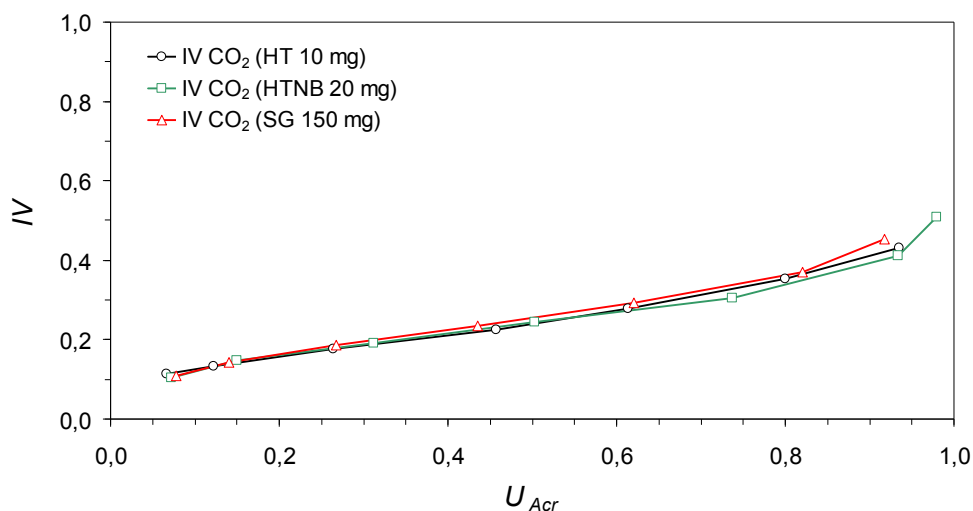


Abbildung 7-87: Darstellung der Isotopologenverhältnisse (IV) von Kohlendioxid als Funktion des Umsatzes an Acrolein für die drei Katalysatorproben HT, HTNB und SG.

Die Aktivitätsunterschiede resultieren hiernach hauptsächlich aus den verschiedenen spezifischen Oberflächen. Darüber hinaus liefern die SSITKA-Experimente auch Details zum Reaktionsmechanismus. Die Isotopologenverhältnisse für Selektiv- wie Totaloxidation sind auffallend ähnlich. Das legt nahe, dass in beiden Fällen die Versorgung mit Sauerstoff aus einer gemeinsamen Quelle, nämlich dem Pool an Gittersauerstoff, erfolgt. Dies steht im Einklang mit den bereits vorgestellten Mechanismusvorschlägen (siehe Kapitel 3.3.5). Bei allen drei Katalysatoren lässt sich während der SSITKA-Experimente markiertes Acrolein nachweisen, wobei mit steigendem Umsatz zunehmend mehr markiertes Acrolein auftritt.

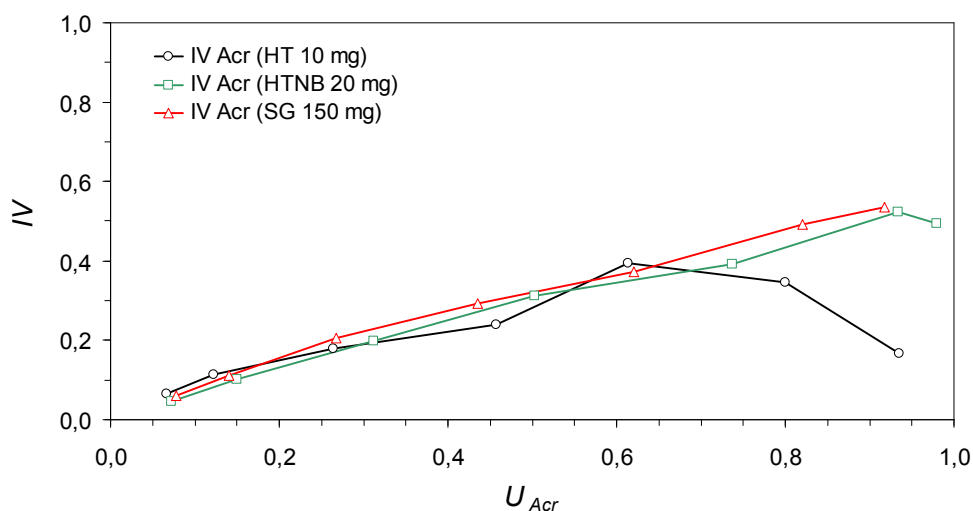


Abbildung 7-88: Isotopologenverhältnisse (IV) von Acrolein aufgetragen als Funktion des Acroleinumsatzes für die drei Katalysatorproben HT, HTNB und SG.

Abbildung 7-88 zeigt die Entwicklung der Isotopologenverhältnisse von Acrolein für die drei Proben als Funktion des Acroleinumsatzes. Der Entwicklungstrend ist für die drei Proben nahezu gleich. Abweichungen vom gemeinsamen Verlauf treten für die Probe HT bei Umsätzen $> 80\%$ auf. Bei diesen hohen Umsätzen ist die Acroleinkonzentration im Reaktorabgas bereits stark gesunken, so dass hier die Messungenauigkeit zunimmt. Das Vorkommen von markiertem Acrolein bei den SSITKA-Experimenten kann mit der von Kampe und Endres postulierten vollacetalischen Acroleinspezies erklärt werden (siehe hierzu Kapitel 3.3.2, Abbildung 3-7).

Ausgebaute Sauerstoffmenge

Die in Kapitel 7.5.4 gezeigten Ergebnisse der ausgebauten Sauerstoffmenge $n(^{16}O)$ liefern einen Eindruck über die Dynamik des Katalysatorbulks. Die Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmendem Umsatz bzw. Temperatur immer größere Mengen an unmarkiertem Sauerstoff dem Katalysator entzogen werden (Abbildung 7-90).

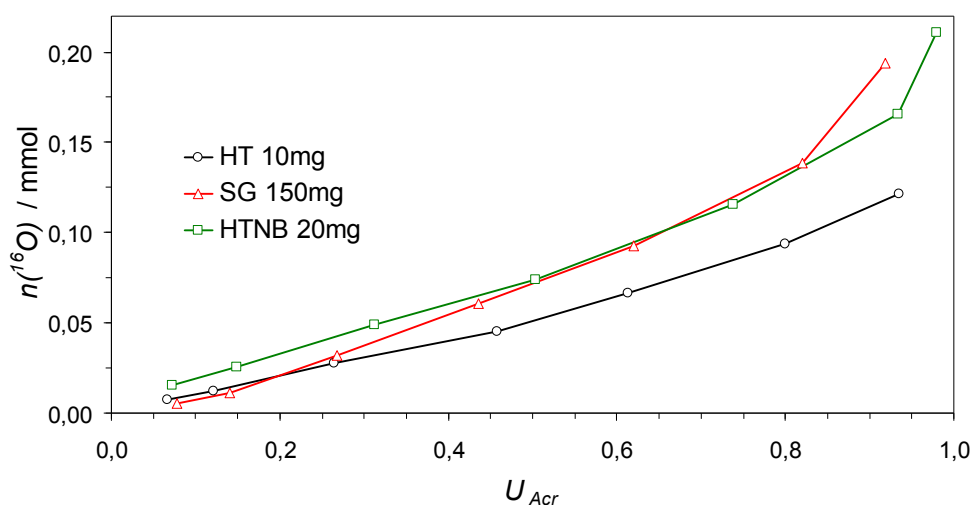
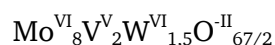


Abbildung 7-89: Ausgebaute Sauerstoffmenge $n(^{16}O)$ aus den SSITKA-Experimenten an den drei verschiedenen Katalysatorproben HT, SG und HTNB als Funktion des Umsatzes an Acrolein.

Quellen für unmarkierten Sauerstoff während des SSITKA-Experiments sind der erwähnte Austausch mit Acrolein, vor allem aber der Austausch mit Sauerstoff aus dem Gitter des Katalysators. Umsatz und Sauerstoffabbau verlaufen nicht linear, der Abbau steigt bei hohen Temperaturen stark an. Der Transport von Sauerstoff aus dem Gitter an die Katalysatoroberfläche erfolgt durch Diffusionsprozesse, die einerseits von der Temperatur,

andererseits auch von der Zahl an Leerstellen im Gitter abhängig sein werden. Eine Zunahme des Reduktionsgrades könnte den Austausch zwischen Oberfläche und Bulk erhöhen.

Bei der Diskussion der ausgebauten Sauerstoffmenge muss auch die im jeweiligen Experiment verfügbare Menge an Gittersauerstoff in Relation gesetzt werden. Man erhält, höchste Oxidationsstufe der Metalle vorausgesetzt, die folgende vollständige Stöchiometrie für die verwendeten Mischoxide:



Daraus folgt eine formale molare Masse des Katalysators von $1681,1 \text{ g mol}^{-1}$. Anhand dieser kann für die verwendeten Einwaagen der SSITKA-Experimente die individuelle Stoffmenge an Gittersauerstoff für die verschiedenen Einwaagen abgeschätzt werden. Man erhält die in Tabelle 7-9 aufgeführten Ergebnisse.

Tabelle 7-9: Stoffmenge an Gittersauerstoff in den drei verschiedenen Katalysatoreinwaagen unter Annahme identischer Stöchiometrie eines maximalen Oxidationsgrads der Metalle.

Einwaage / mg	Gittersauerstoff- stoffmenge $n(\text{O})$ / mmol
150	3,0
20	0,4
10	0,2

Damit erhält man einen Eindruck über die vorliegende Menge an Gittersauerstoff. Normiert man die ermittelten ausgebauten Sauerstoffmengen $n(^{16}\text{O})$ auf den jeweiligen Wert der Gittersauerstoffmenge $n(\text{O})$ nach Tabelle 7-9, erhält man den in Abbildung 7-90 aufgeführten Verlauf als Funktion des Acroleinumsatzes.

Die Darstellung relativiert die verhältnismäßig gleichartigen Verläufe aus Abbildung 7-85. Es zeigt sich, dass derjenige Katalysator mit der höchsten massenbezogenen Aktivität in der Partialoxidation auch den höchsten relativen Wert an ausgetauschtem Sauerstoff besitzt. Für den sprühgetrockneten Katalysator werden, selbst bei einem Umsatz von rund 90 %, 6,5 % des theoretisch vorhandenen Sauerstoffs innerhalb des Versuchszeitraums der SSITKA von 10 min ausgetauscht. Der hydrothermal nachbehandelte Katalysator zeigt einen deutlich erhöhten Wert von ca. 40 %. Der hydrothermal präparierte Katalysator erreicht im Vergleich mit ca. 60 % den höchsten Wert. Die ausgebauten Sauerstoffmenge $n(^{16}\text{O})$ kann als Indikator für die Sauerstoff-Mobilität innerhalb des Katalysators herangezogen werden. Für die Partialoxidation wird postuliert, dass diese durch Gittersauerstoff erfolgt. Es ist zu vermuten,

dass die Versorgung mit Gittersauerstoff derjenige Faktor im Reaktionsnetz ist, der die Reaktion limitiert.

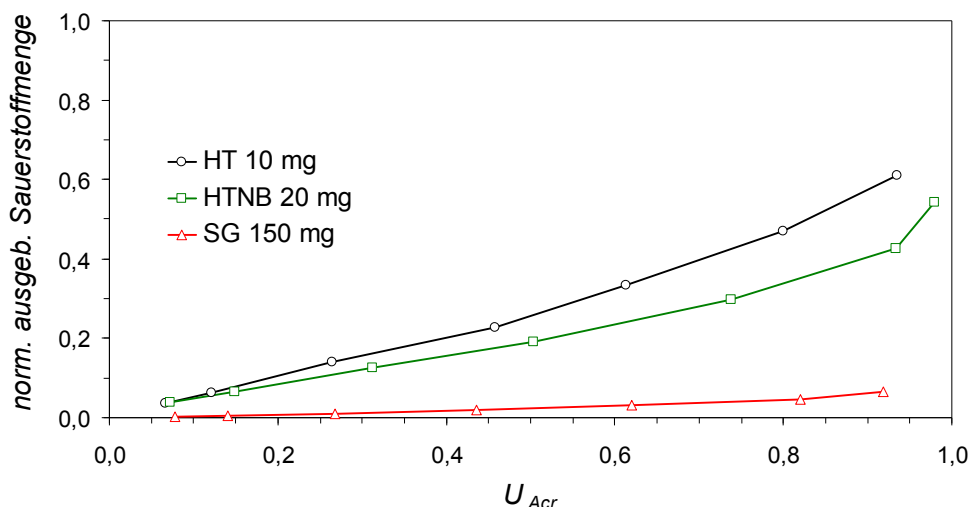


Abbildung 7-90: Auf die Gittersauerstoffmenge $n(O)$ der jeweiligen Einwaage normierte ausgetauschte Sauerstoffmenge als Funktion des Umsatzes für die drei untersuchten Katalysatorproben HT, SG und HTNB.

Dies wird einerseits durch die Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb des Festkörpers selbst bedingt, andererseits durch die Geschwindigkeit des Einbaus aus der Gasphase. Mit der Messgröße „normierte ausgebaute Sauerstoffmenge“ hat man einen weiteren Indikator zur Beurteilung der Katalysatoraktivität zur Verfügung.

Es ist zu beachten, dass der Versuchszeitraum der durchgeführten SSITKA-Experimente auf 10 min limitiert wurde, somit die ermittelten Sauerstoffmengen auch in diesem zeitlichen Rahmen zu sehen sind. Mit längeren $^{18}\text{O}_2$ -Begasungszeiten ist zu erwarten, dass die Menge an ausgebautem ^{16}O zunimmt. Im Zuge dessen wird mehr ^{16}O -Bulksauerstoff durch ^{18}O ersetzt. Ein vollständiger Austausch von ^{16}O - gegen ^{18}O -Gittersauerstoff ist aufgrund der Austauschreaktion zwischen Katalysator und dem Acrolein-Carbonylsauerstoff nicht möglich. Ein hypothetischer Verlauf der normierten ausgebauten Sauerstoffmenge unter isothermen Bedingungen als Funktion der ^{18}O -Begasungszeit ist in Abbildung 7-91 abgebildet.

Unterschiedliche Performance bei verschiedenen Katalysatorproben wird sich in unterschiedlichen Austauschgeschwindigkeiten äußern. Aktive Katalysatoren werden einen raschen Austausch zeigen („schnell“), weniger aktive Katalysatoren hingegen langsamere Austauschreaktionen. Die Kurven erreichen aufgrund der oben genannten Austauschreaktion von ^{18}O mit Acrolein nicht den Wert 1. Stattdessen wird ein stationärer Endwert erreicht. In der Darstellung wurde der Wert von 90 % willkürlich festgelegt.

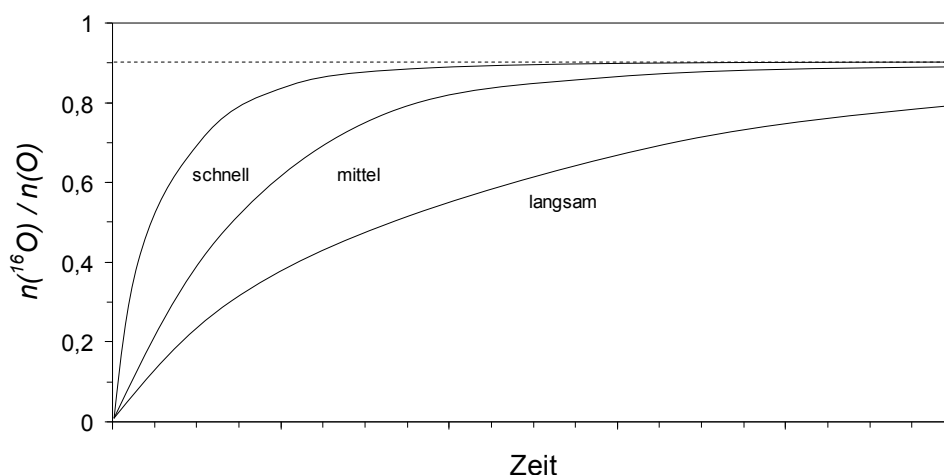


Abbildung 7-91: Angenommene Entwicklung der ausgebauten Sauerstoffmenge als Funktion der $^{18}\text{O}_2$ -Begasungszeit. Abhängig von der Performance der Katalysatoren benötigen diese unterschiedlich lange Zeiträume, um den stationären Gleichgewichtszustand zu erreichen. Eine gute Performance geht mit einem schnellen Erreichen des Gleichgewichts einher – angedeutet mit „schnell“. Mit abnehmender Performance geht die Geschwindigkeit zurück. Der Gleichgewichtswert von 90 % wurde willkürlich gewählt.

An einen aktiven Katalysator für die Partialoxidation von Acrolein stellt sich hiernach also eine Reihe von Forderungen. Neben den klassischen Oberflächenreaktionen der heterogenen Katalyse (Diffusion zum Aktivzentrum → Adsorption → Reaktion → Desorption → Abtransport durch Diffusion) muss der Einbau von Gasphasensauerstoff ausreichend schnell erfolgen, um den durch die Reaktion erzeugten Sauerstoffmangel im Festkörper zu kompensieren. Der Einbauort des Gasphasensauerstoffs und das eigentliche Reaktionszentrum der Partialoxidation befinden sich nicht zwangsläufig in direkter Nachbarschaft. Daraus folgt eine weitere Forderung: Die Diffusion des Gittersauerstoffs zum jeweiligen Reaktionszentrum muss in ausreichend hoher Geschwindigkeit erfolgen.

Die Einbaugeschwindigkeit wird durch die Zusammensetzung der Oberfläche bestimmt, welche wiederum maßgeblich durch die Präparationsmethode und die Katalysatorstöchiometrie beeinflusst wird. Die Diffusion innerhalb des Festkörpers ist eine Funktion der Temperatur und der Anzahl der vorhandenen Leerstellen. Letztere wird durch die Reaktion selbst beeinflusst, da im Zuge der Partialoxidation Sauerstoff aus dem Gitter entfernt wird. Es wird sich in Abhängigkeit vom jeweiligen Verhältnis aus Verbrauchs- und Einbaugeschwindigkeit des Gittersauerstoffs ein entsprechender Reduktionsgrad einstellen.

Insofern ist davon auszugehen, dass amorphe, ungeordnete Festkörper als relativ schneller Ionenleiter prädestiniert sind. Von den sprühgetrockneten Katalysatoren ist bekannt, dass diese überwiegend röntgenamorph sind, also als nanokristallin betrachtet werden können.

Der Zusatz von Wolfram sorgt für eine thermische Stabilisierung der Festkörperstrukturen [Kun2004].

Die Fähigkeit, den beständigen Sauerstoffein- und Ausbau aus dem Festkörpergitter auf Dauer zu tolerieren, ohne dass es zu einem Kollabieren der Gitterstruktur und damit dem Verlust der Aktivität kommt, ist eine weitere Forderung, die an einen aktiven Katalysator für die Partialoxidation von Acrolein zu stellen ist.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf drei unterschiedlichen Wegen eine Reihe aus drei Mischoxidkatalysatoren präpariert, die alle eine Stöchiometrie von $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ aufweisen, sich jedoch in ihren kinetischen Eigenschaften deutlich voneinander unterscheiden. Ziel dieser Arbeit sollte sein, das Ausmaß der Unterschiede zu beurteilen und zu eruieren, durch welche Ursachen diese zustande kommen.

Für die Herstellung der Proben wurden zwei verschiedene Präparationsmethoden angewendet: hydrothermale Präparation (HT) und Sprühtrocknung (SG). Zudem wurde ein Teil der sprühgetrockneten Probe nach der Kalzinierung einer hydrothermalen Nachbehandlung unterzogen und so die dritte Probe (HTNB) generiert.

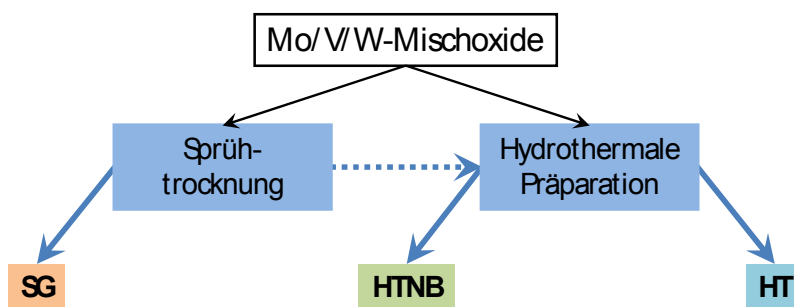


Abbildung 8-1: Präparationshierarchie der drei untersuchten Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren.

Die Proben unterscheiden sich deutlich in ihren spezifischen BET-Oberflächen. Vor allem war auffallend, dass die hydrothermale Methode Proben mit größerer spezifischer Oberfläche erzeugt. Insbesondere die Nachbehandlung des sprühgetrockneten Materials führte zu einer enormen Vergrößerung der Oberfläche. Trotz dieser Veränderung konnte in REM-Aufnahmen keine gravierende morphologische Veränderung nachgewiesen werden, wenn auch Röntgenstrukturuntersuchungen eine Zunahme an kristallinen Anteilen in der Probe zeigen konnten. Erklärt werden kann diese Veränderung während der hydrothermalen Nachbehandlung dadurch, dass die nanokristalline Mischoxidmatrix aufgelöst und in Form von größeren Kristalliten abgeschieden wird (siehe Abbildung 7-12, Seite 70). Die derart modifizierte Oberfläche ist stärker strukturiert als das Ausgangsmaterial und enthält einen höheren Anteil an kristallinen Arealen.

Um die Effekte der Präparationsmethode auf die kinetischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden verschiedene Varianten an temperaturprogrammierten Versuchstechniken angewendet. Diese konnten zeigen, dass sich die drei Proben deutlich in ihren katalytischen Eigenschaften bei der Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure unterscheiden. **Die Reihenfolge der Aktivitäten ist $\text{HT} > \text{HTNB} > \text{SG}$.** Die sprühgetrocknete Probe wies hierbei

die geringste Aktivität auf. Vor allem der Vergleich der hydrothermal präparierten mit der sprühgetrockneten Probe ließ vermuten, dass die unterschiedlichen Aktivitäten hauptsächlich in einem Oberflächeneffekt begründet sind. Ob dieses Postulat für alle drei Proben gelten würde, war fraglich, da die hydrothermal nachbehandelte Probe zwar eine deutlich höhere Aktivität als die sprühgetrocknete Probe zeigte, jedoch bei den BET-Messungen eine vielfach höhere Oberfläche als der aktivste Katalysator in der Reihe aufwies. Wenn die unterschiedlichen Aktivitäten aus einem reinen Oberflächeneffekt resultieren, kann gefolgert werden, dass bei gleicher verfügbarer Oberfläche die Aktivitätsverläufe identisch wären. Zur Überprüfung dieser These wurden Massenvariationen durchgeführt. Vergleichbares Aktivitätsverhalten wird gefunden, wenn sich die Einwaagen von HT:HTNB:SG wie 1:2:16 verhalten. Diese Ergebnisse decken sich nicht mit den spezifischen Oberflächen. **Bei den drei Proben liegen verschiedene Verhältnisse von aktiver zu inaktiver Oberfläche vor** (siehe Abbildung 8-2).

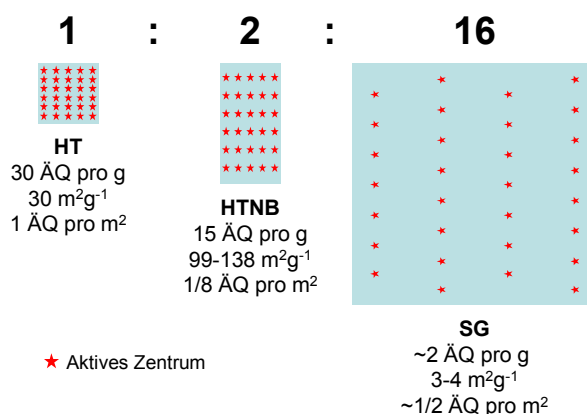


Abbildung 8-2: Vergleichende Darstellung der unterschiedlichen massenbezogenen Dichten an Aktivzentren der drei Proben. Für die Probe HT wurde willkürlich eine Anzahl an Aktivzentrenäquivalenten (ÄQ) von 30 festgelegt.

Die hydrothermale Nachbehandlung der sprühgetrockneten Probe führt zu einer enormen Oberflächenvergrößerung. Da aber der Anteil an aktiver Oberfläche nicht im gleichen Maße zunimmt wie die Gesamtoberfläche, steigt die Aktivität in Folge nur wenig. Die Oberflächentheorie ist aber nur haltbar, wenn sichergestellt werden kann, dass das aktive Zentrum in seiner Reaktivität bei allen Proben identisch ist. Hinsichtlich der Umsatz-, Ausbeute- und Selektivitätskurven wurde dies überprüft. Zusätzlich wurde die Isotopenaustauschmethode SSITKA angewandt. **Die Ergebnisse der SSITKA bestätigen die chemische Äquivalenz der Reaktionszentren.** Es lassen sich keine Unterschiede in den Konzentrationsverläufen, den Isotopologenverhältnissen oder der Menge an ausgebautem Sauerstoff beobachten.

Zusätzlich wurde eine neue Variante von TP-Experimenten an den Proben durchgeführt, bei der positive und negative Heizraten in direkter Abfolge durchgeführt wurden. Hierbei zeigte sich in allen Fällen eine deutliche Hysterese im Acroleinumsatz und der Acrylsäureausbeute. Die Selektivitäten zeigen diesen Einfluss nicht. **Die Hysterese ist unterschiedlich stark ausgeprägt und nimmt in der Probenreihe SG<HT<HTNB zu.** Für die Hysterese wurden verschiedene Gründe diskutiert, wobei Temperaturgradienten innerhalb der Schüttung ausgeschlossen wurden. Am wahrscheinlichsten erscheint eine Beeinflussung der Aktivität durch den Reduktionsgrad des Katalysators. Im Verlauf des Temperaturprogramms kann das Mischoxid sowohl Sauerstoff abgeben als auch aufnehmen. Die Sauerstoffaufnahme des Festkörpers konkurriert mit der Oxidationsreaktion. Je nach Historie des Systems kann es vorkommen, dass bei gleicher Temperatur unterschiedliche Aktivitäten auftreten, da unterschiedliche Sauerstoffdefizite (bzw. Reduktionsgrade) im Festkörper vorliegen. **Die Hysterese resultiert aus unterschiedlichen Reduktionsgraden des Katalysators während der positiven und negativen Heizrate.**

Darüber hinaus wurde auch der Einfluss von Wasser auf die Aktivität der Katalysatorproben untersucht. **Die aktivitätssteigernde Wirkung von Wasser tritt bei allen drei Proben auf.** Die Aktivitätsreihenfolge wird hierbei nicht verändert. Die Selektivitäten der Partialoxidation werden nicht beeinflusst, woraus folgt, dass Wasser nur auf den Umsatz an Acrolein einen Einfluss hat. **Als Hauptursache für die Aktivitätszunahme wird die reversible Bildung von Oberflächen-Hydroxylgruppen angesehen, die als Reaktionszentren fungieren.** Für ein derartiges Reaktionszentrum wurde ein Mechanismusvorschlag ausgearbeitet. Die TPZyklus-Experimente wurden ebenfalls in Gegenwart von Wasser durchgeführt. **Die Ausprägung der Hysterese und die Aktivitätsreihenfolge bleiben auch in Gegenwart von Wasser bestehen.**

Die Anwendung der hydrothermalen Präparationsmethode führt zu Katalysatoren mit ausgezeichneter Performance. Diese ist deutlich besser als bei allen bisherigen im Arbeitskreis durch Sprühtrocknung hergestellten Katalysatoren. **Mit der Probe HT steht ein weiteres Modellkatalysatorsystem zur Verfügung, das neben einer exzellenten Aktivität auch eine adäquat hohe spezifische Oberfläche bietet.** Diese ist von Vorteil, wenn Untersuchungen mittels spektroskopischer Methoden durchgeführt werden sollen. Möglicherweise kann so der Nachweis der postulierten Zwischenstufen gelingen und so ein weiterer Teil des Mechanismus aufgeklärt werden.

9 Abkürzungsverzeichnis

\dot{V}	Volumenstrom
Δ	Differenz
φ_J	Volumenanteil der Komponente J
A	Fläche
A _{Acs}	Ausbeute an Acrylsäure
Acr	Acrolein
Acs	Acrylsäure
A/D-D/A	Analog/Digital – Digital/Analog
ÄQ	Aktivzentrenäquivalent
BET	Brunauer-Emmet-Teller, Verfahren zur Oberflächenermittlung
BSE	back scattered electrons – rückgestreute Elektronen
CF _{n,x}	<i>calibration factor</i> – Kalibrierfaktor der Komponente x auf der Massenzahl n
d	Durchmesser
DFT	Dichtefunktionaltheorie
D _{well}	Messzeit des Ionenstroms je Masse
EB _X	Elementbilanz für Element X (z.B. O, C oder H)
EDX	<i>energy dispersive X-Ray Spectroscopy</i> – Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EN	Elektronegativität
et al.	<i>Et alia</i> – lat.: und andere
F	Volumenkorrekturfaktor
FB	Fachbereich
FI	Durchflussmessung mit Messwertanzeige
FIC	Durchflussregelung
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> – Hochleistungsflüssigchromatographie
HT	hydrothermal
HTNB	hydrothermal nachbehandelt

ICP	<i>inductively cuppled plasma</i> – Induktiv gekoppeltes Plasma
$I_{n,m}$	Ionenstrom auf der Massenzahl n hervorgerufen durch Komponente m
IR	Infrarot
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> - Internationale Union für reine und angewandte Chemie
IV	Isotopologenverhältnis
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung
MCD	<i>multiple components detection</i> - Mehrkomponentendetektion
MFC	<i>mass flow controller</i> – Massendurchflussregler
MIKI	<i>multi instationary kinetic investigation</i> – eine Mikrokinetikapparatur
MS	Massenspektrometer
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -Butylether
$n(^{16}\text{O})$	ausgebaute Sauerstoffstoffmenge innerhalb eines SSITKA-Experiments
$n(\text{O})$	Gesamtsauerstoffstoffmenge des Katalysatorbulks
n_j	Stoffmenge der Komponente J
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> – Kernmagnetische Resonanz
OES	<i>optical emission spectroscopy</i> - Optische Emissions-Spektroskopie
pH	<i>potentia Hydrogenii</i> – negativer dekadischer Logarithmus von $c(\text{H}_3\text{O}^+)$
PI	Druckmessung mit Messwertanzeige
PTFE	Polytetrafluorethylen
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
r	Bildungsgeschwindigkeit
R	Rampe
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	<i>rounds per minute</i> – Umdrehungen pro Minute
S_{Acs}	Selektivität zu Acrylsäure
SE	Sekundärelektronen
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher

SG	Sprühgetrocknet
SSITKA	<i>steady state isotopic transient kinetic analysis</i> – Isotopenaustauschmethode
t	Zeit
t ₀	Zeitpunkt des Sprunges bei einem SSITKA-Experiment
TIC	Temperaturmessstelle mit Messwertanzeige und fortlaufender Registrierung
T _M	mittlere Schüttungstemperatur
T _{Ofen}	Ofentemperatur
TOC	<i>total organic carbon</i> – gesamter organischer Kohlenstoff
TP	Temperaturprogrammiert
TPReaktion	Temperatur Programmierte Reaktion
TPZyklus	Temperatur Programmierter Zyklus
T _s	Schüttungstemperatur
U _{Act}	Umsatz an Acrolein
VE	Vollentsalzt
XAS	<i>X-Ray absorption spectroscopy</i> - Röntgenabsorptionsspektroskopie
XRD	<i>X-Ray deflection</i> - Röntgenbeugung
Z	Zyklus

10 Literaturverzeichnis

- [Ada2004] A.H. Adams, F. Haaß, T. Buhrmester, J. Kunert, J. Ott, H. Vogel, H. Fuess, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 216, 67-74.
- [And1993] T.V. Andrushkevich, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, 35, 213-259.
- [Arp2007] H.J. Arpe, *Industrial organic chemistry*, 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [BAS1997] *Industrial Organics - Technical Data Sheet "Acrylic Acid Dimerization"*, BASF Corporation, **1997**.
- [Ben1982] C.O. Bennett, *Catalysis under Transient Conditions*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC, **1982**, 178, 1.
- [Bil1983] P. Biloen, *J. Mol. Catal.* **1983**, 13, 121.
- [Böh1997] R. Böhling, *Dissertation*, TU-Darmstadt, **1997**.
- [Böh1999] R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, D. König, H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **1999**, 71, 226-230.
- [Bot2007] P. Botella, B. Solsona, E. Garcia-González, J.M. González-Calbet, J.M. López Nieto, *Chem. Comm.* **2007**, 47, 5040-5042.
- [Bot2009] P. Botella, A. Dejoz, M.C. Abello, M.I. Vázquez, L. Arrúa, J.M. López Nieto, *Catal. Today*. **2009**, 142, 272-277.
- [Bru1938] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (2), 309-319.
- [DeG1982] P.B. DeGroot, L.B. Levy, *J. Catal.* **1982**, 76, 393-404.
- [Die2001] E. Dieterle, G. Mestl, J. Jäger, Y. Uchida, H. Hibst, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 174, 169-185.
- [Dro2005] A. Drochner, P. Kampe, J. Kunert, J. Ott, H. Vogel, *Appl. Catal. A: General* **2005**, 289, 74-83.
- [Eda1991] K. Eda, *J. Solid State Chem.* **1991**, 95, 64.
- [Elv2003] J. Elversson, A. Millqvist-Fureby¹, G. Alderborn, U. Elofsson, *J. Pharm. Sci.* **2003**, 92, 4, 900-910.
- [End2007] S. Endres, P. Kampe, J. Kunert, A. Drochner, H. Vogel, *Appl. Catal. A General* **2007**, 325, 237-243.
- [End2009] S. Endres, *Dissertation*, TU-Darmstadt, **2009**.
- [Ere1979] E.M. Erenburg, T.V. Andrushkevich, V.N. Bibin, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1979**, 12, 5-11.
- [Feh2000] M. Fehlings, *Dissertation*, TU-Darmstadt, **2000**.
- [GeC2010] GeCatS, *Roadmap der deutschen Katalyseforschung: Katalyse – eine Schlüsseltechnologie für nachhaltiges Wirtschaftswachstum*, 3. Auflage, DECHEMA, Frankfurt am Main, **2010**.
- [Gra1979] R. Grabowski, J. Haber, J. Sloczynski, *React. Kin. Catal. Lett.* **1979**, 12, 2, 119-124.
- [Gra1999] R.K. Graselli, *Top. Catal.* **1999**, 49, 141-153.

-
- [Gra2002] R.K. Graselli, *Top. Catal.* **2002**, 21, 79-88.
- [Gro2004] J.H. Gross, *Mass Spectroscopy: a Textbook*, Springer-Verlag, Berlin, **2004**.
- [Hap1978] J. Happel, *Chem. Eng. Sci.* **1978**, 33, 1567.
- [Her2000] K. Hermann, M. Witko, R. Druzinic, R. Tokarz, *Top. Catal.* **2000**, 11/12, 67-75.
- [Hol1995] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [Kam2007] P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, J. Kunert, A. Drochner, F. Haaß, A.H. Adams, J. Ott, S. Endres, G. Schimanke, T. Buhrmester, M. Martin, H. Fuess, H. Vogel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 3577–3589.
- [Kam2007b] P. Kampe, *Dissertation*, TU-Darmstadt, **2007**.
- [Kie2008] R. Kiebach, N. Pienack, W. Bensch, J.-D. Grunwaldt, A. Michailovski, A. Baiker, T. Fox, Y. Zhou, G.R. Patzke, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3022–3033.
- [Kra2000] K. Krauß, *Dissertation*, TU-Darmstadt, **2000**.
- [Kra2002] K. Krauß, A. Drochner, M. Fehlings, J. Kunert, H. Vogel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 177, 237–245.
- [Kun2003] J. Kunert, *Dissertation*, TU-Darmstadt, **2003**.
- [Kun2004] J. Kunert, A. Drochner, J. Ott, H. Vogel, H. Fieß, *Appl. Catal. A: General* **2004**, 269, 53–61.
- [Lan2004] G. Landi, L. Lisi, J. C. Volta, *Catal. Today* **2004**, 91-92, 275–279.
- [Lev1982] L.B. Levy, P.B. DeGroot, *J. Catal.* **1982**, 76, 385-392.
- [Lin2001] M.M. Lin, *App. Catal. A: General* **2001**, 207, 1-16.
- [Mar1954] P. Mars, D. van Krevelen, *Spec. Chem. Eng. Sci.* **1954**, 3, 41-59.
- [Mer2002] R. Merkle, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 4140-4148.
- [Mer2008] R. Merkle, J. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3874-3894.
- [Mes2000] G. Mestl, Ch. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 162, 463-492.
- [Mes2006] G. Mestl, *Top. Catal.* **2006**, 38, 69-82.
- [Mos1996] G.P. Moss, *Pure appl. Chem.* **1996**, 68, 12, 2193.
- [Mud2010] F. Mudu, B. Arstad, E. Bakken, H. Fjellvåg, U. Olsbye, *J. Catal.* **2010**, 275, 25-33.
- [Mül1994] P. Müller, *Pure appl. Chem.* **1994**, 66, 5, 1077.
- [Nie2002] J.M. López Nieto, P. Botella, M.I. Vázquezb, A. Dejozb, *Chem. Comm.* **2002**, 8, 1906-1907.

- [NIS2008] NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook. **2008**.
- [Ost1902] W. Ostwald, *Phys. Z.* **1902**, 3, 313–322; zit. nach *Ostwalds Klassiker Nr. 200*, hrsg. von G. Bredig **1923**, 29.
- [Ott2004] J. Ott, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2004**.
- [Ovs2002] O. Ovsitzer, Y. Uchida, G. Mestl, G. Weinberg, A. Blume, J. Jäger, M. Dieterle, H. Hibst, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 185, 292-303.
- [Pup1986] L. Puppe *Chem. uns. Zeit* **1986**, 20, 4, 117-127.
- [Qua2003] *Quadstar 32-bit Dokumentation*, INFICON AG / InProcess Instruments Gesellschaft für Prozessanalytik mbH, Bremen, **2003**.
- [Rec1995] R. Recknagel, L. Rieker, *Chem. Tech.* **1994**, 46 (6), 324-331.
- [Res2000] T. Ressler, R.E. Jentoft, J. Wienold, M.M. Günter, O. Timpe, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (27), 6360–6370.
- [Res2002] T. Ressler, J. Wienold, R.E. Jentoft, T. Neisius, M.M. Günter, *Top. Catal.* **2002**, 18, 45-52.
- [Röd2007] E. Rödel, O. Timpe, A. Trunscke, G.A. Zenkovets, G.N. Kruyukava, R. Schlögl, T. Ressler, *Catal. Today* **2007**, 126, 112-118.
- [Sal1996] Y.A. Saleh-Alhamed, R.R. Hudgins, P.L. Silveston, *J. Catal.* **1996**, 161, 430-440.
- [Sch2005] G. Schimanke, M. Martin, J. Kunert, H. Vogel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1289-1296.
- [Sch2006] F. Schüth, *Chem. uns. Zeit* **2006**, 40, 92-103.
- [Sch2007] C. Schmitt, L. Giebeler, R. Schierholz, S. Endres, C. Fasel, H. Vogel, H. Fuess, *Z. Phys. Chem.* **2007**, 221, 1525-1548.
- [Sha1995] S.L. Shannon, J.G. Goodwin, *J. Chem. Rev.* **1995**, 106, 677-695.
- [Shr1992] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Anorganische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1992**.
- [Tic1997] J. Tichy, *Appl. Catal.* **1997**, 157, 363-385.
- [Uch2002] Y. Uchida, G. Mestl, O. Ovsitzer, J. Jäger, A. Blume, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 187, 247-257.
- [Ued1999] W. Ueda, N.F. Chena, K. Oshiharab, *Chem. Comm.* **1999**, 8, 516-518.
- [Ued2005] W. Ueda, D. Vitry, T. Katou, *Catal. Today* **2005**, 99, 43–49.
- [Ull2007] *Ullmanns Encyclopedia of industrial chemistry*, 7. Auflage, Wiley-VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **2007**.
- [VCI2011] *Chemiewirtschaft in Zahlen*, 53. Auflage, Verband der chemischen Industrie e.V., **2011**.
- [Ved2002] J.C. Védrine, *Top. Catal.* **2002**, 21, 97-106.
- [Vol1972] V.L. Volkov, G.Sh. Tynkacheva, A.A. Fotiev, E.V Tkachenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1972**, 17, 1469.

-
- [Vol1996] J.C. Volta, *Catal. Today*. **1996**, 32, 29-36.
- [Wag1961] C. Wagner, *Z. Elektrochem.* **1961**, 65, 7-8, 581-591.
- [Wer1997] H. Werner, O. Timpe, D. Herein, Y. Uchida, N. Pfänder, U. Wild, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1997**, 44, 153-163.
- [WIK2011] Grafik entnommen aus: <http://de.wikipedia.org/wiki/V2O5> (28.11.2011).
- [Yam1975] N. Yamazoe, L. Kihlberg, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 1666-1672.
- [Yu1991] J. Yu, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6648-6653.
- [Zan1998] H.W. Zanthoff, M. Sananes-Schultz, S.A. Buchholz, U. Rodemerck, B. Kubias, M. Baerns, *Appl. Catal. A: General* **1998**, 172, 49-58.



11 Anhang

11.1 Verwendete experimentelle Aufbauten

Tabelle 11-1: Programmparameter des Eurotherm-Laborreglers der Kalzinierstation.

Steigung / K min ⁻¹		Endwert / °C		Haltezeit Endwertes / min	
Pr1	Step	PL1	35	PD1	30
Pr2	2	PL2	325	PD2	240
Pr3	2	PL3	400	PD3	11
Pr4	10	PL4	35	PD4	End

11.2 Verwendete QMS-Matrizen und -Parameter

11.2.1 TP-Experimente

Tabelle 11-2: Für TP-Experimente verwendete Matrix aus Komponenten und Massen.

„tpreaktion_mit_he_11ch_500ms.mcp“

Komponente	Zugeordnete Massen / u										
	2	4	16	17	18	28	32	44	55	56	72
Acr						•			•	•	
Acs						•		•	•	•	•
CO						•					
CO ₂						•		•			
H ₂	•										
H ₂ O			•	•	•						
O ₂			•				•				
He		•									

Tabelle 11-3: Für TP-Experimente verwendete QMS-Parameter. Als Detektor wird der SEV verwendet.

„mass“

Dwell	500 ms
Res.	25
Threshold	-
Zero Mass	OFF

„amplifier“

Amp. Mode	Auto D
Amp. Range	-
Range-L.	E-10
Calibration	-
Filter	-
Pause Cal.	1,0
Gain	-
Baseline shift	0,00E+00

11.2.2 SSITKA

Tabelle 11-4: Für die SSITKA-Experimente verwendete Matrix aus Komponenten und Massen. Orange hinterlegt sind diejenigen Fragmente, für die aus den angegebenen Gründen (siehe Kapitel 5.3.2.3) keine Kalibrierung möglich ist. Für diese Fälle wurden die Kalibrierfaktoren von den jeweiligen unmarkierten Fragment-Spezies übernommen. In die mit „1/2“ markierten Felder werden zusätzlich die Kalibrierfaktoren mit 0,5 multipliziert, um bei den gemischt markierten Verbindungen der Aufspaltung in zwei Fragmente halber Intensität Rechnung zu tragen.

„ssitka_mit_he.mcp“

Komponente	Zugeordnete Massen / u															
	4	18	20	28	30	32	34	36	44	46	48	56	58	72	74	76
H ₂ O		•														
¹⁸ H ₂ O		•	•													
CO				•												
¹⁸ CO					•											
O ₂						•										
¹⁶ ¹⁸ O ₂		1/2					•									
¹⁸ O ₂		•						•								
CO ₂				•					•							
¹⁶ ¹⁸ CO ₂				1/2	1/2					•						
¹⁸ CO ₂					•						•					
Acr				•								•				
¹⁸ Acr				•									•			
Acs				•					•			•		•		
¹⁶ ¹⁸ Acs				•						•		1/2	1/2		•	
¹⁸ Acs				•							•		•			•
He	•															

Tabelle 11-5: Für SSITKA-Messungen verwendete QMS-Parameter. Als Detektor wird der SEV verwendet.

„mass“	
Dwell	50 ms
Res.	25
Threshold	-
Zero Mass	OFF

„amplifier“	
Amp. Mode	Auto D
Amp. Range	-
Range-L.	E-10
Calibration	-
Filter	-
Pause Cal.	1,0
Gain	-
Baseline shift	0,00E+00

Tabelle 11-6: Regelparameter der MIKI-Ofensteuerung via Eurotherm Laborregler für die TPZyklus-Experimente.

Parameter	Wert
Pb	3,6
ti	155 s
td	25,8
cbl	off
cbh	off
HL	100
HC	1,0

Tabelle 11-7: Programmablauf der Eurotherm Ofensteuerung für das TPZyklus-Experiment.

Steigung / K min ⁻¹		Endwert / °C		Haltezeit		Kommentar
Pr1	10	PL1	130	PD1	20	Vorlauf
Pr2	10	PL2	470	PD2	0	Zyklus 1
Pr3	10	PL3	130	PD3	15	
Pr4	10	PL4	470	PD4	0	Zyklus 2
Pr5	10	PL5	130	PD5	15	
Pr6	10	PL6	470	PD6	0	Zyklus 3
Pr7	10	PL7	130	PD7	15	
Pr8	10	PL8	0	PD8	1	Ende

11.3 TPReaktions-Experimente

11.3.1 Konzentrationsverläufe TPReaktions-Experimente ohne Wasserzusatz

11.3.1.1 Hydrothermal präparierter Katalysator

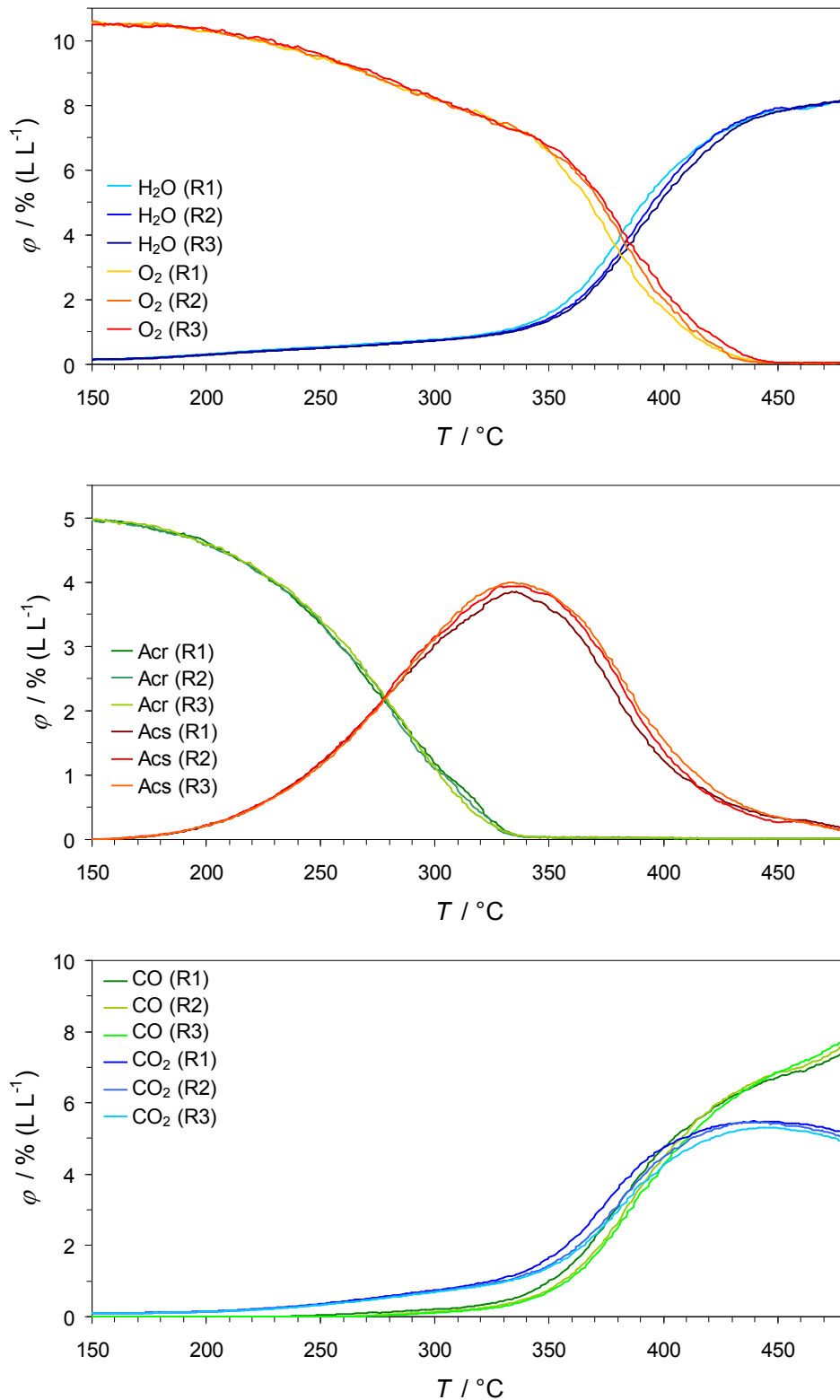


Abbildung 11-1: Verläufe der Volumenanteile als Funktion der Temperatur im Rahmen eines TPReaktions-Experimentes an 50 mg der Probe HT.

11.3.1.2 Sprühgetrockneter Katalysator

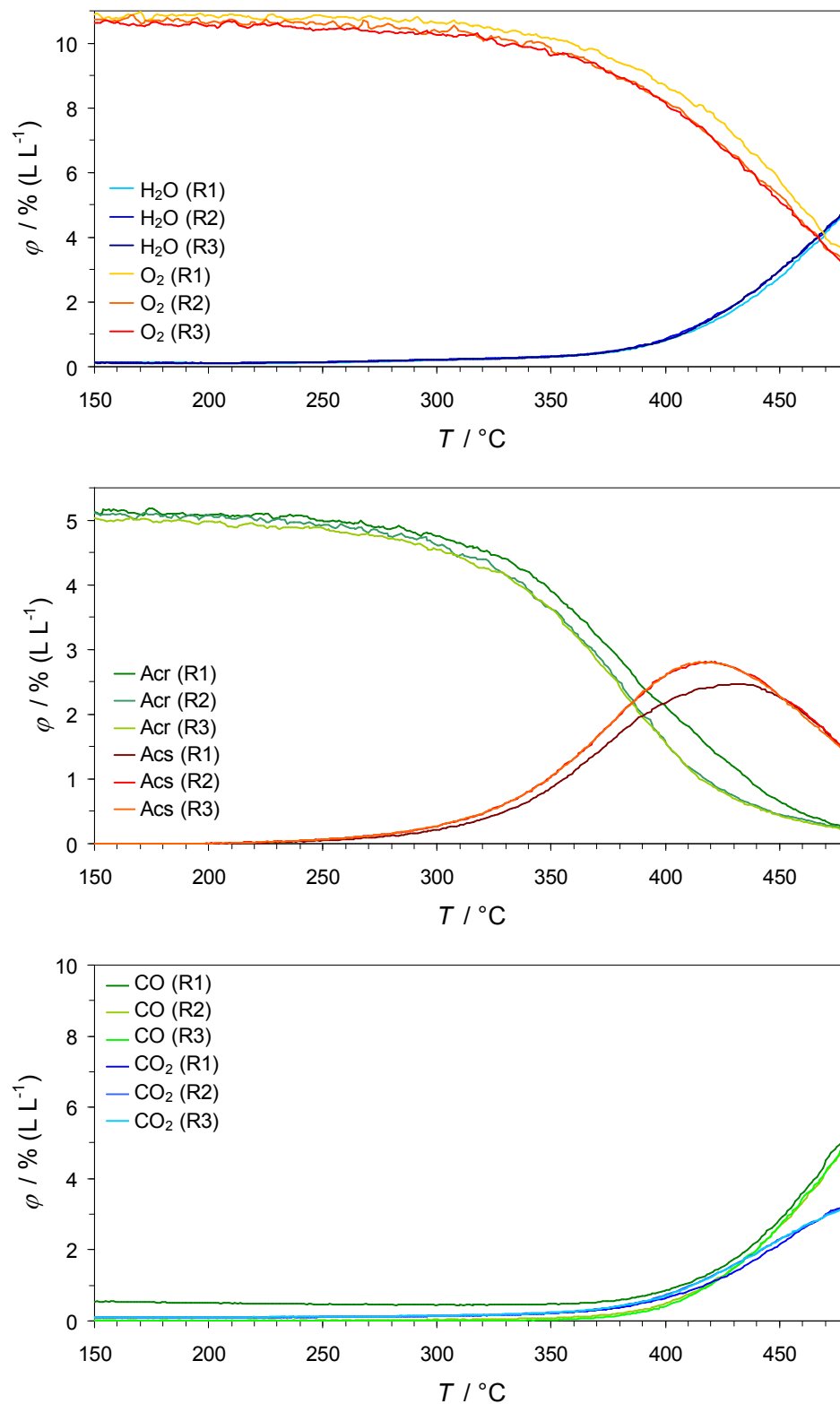


Abbildung 11-2: Verläufe der Volumenanteile als Funktion der Temperatur im Rahmen eines TPReaktions-Experimentes an 50 mg der Probe SG.

11.3.1.3 Hydrothermal nachbehandelter Katalysator

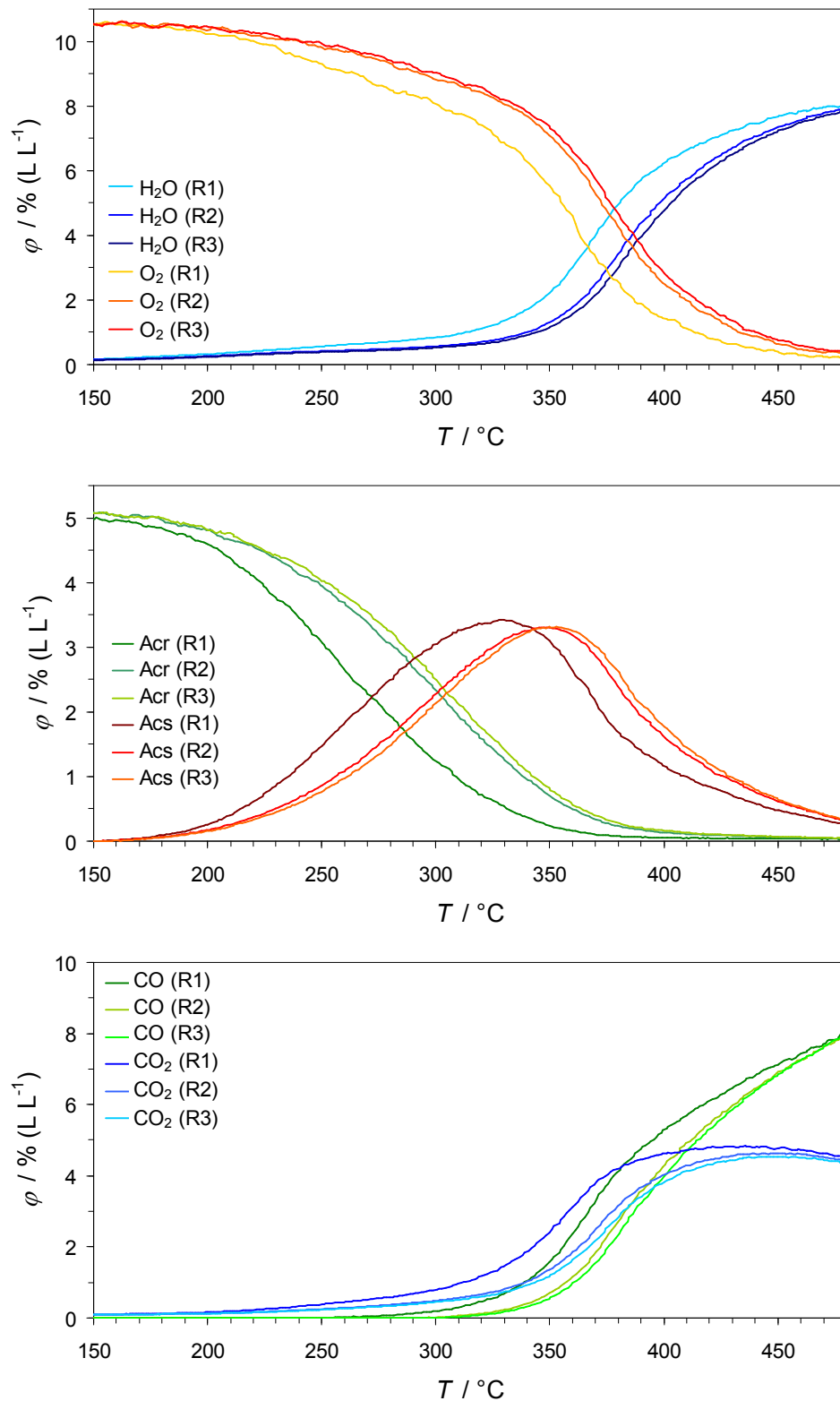


Abbildung 11-3: Verläufe der Volumenanteile als Funktion der Temperatur im Rahmen eines TPReaktions-Experimentes an 50 mg der Probe HTNB.

11.3.2 Konzentrationsverläufe TPReaktions-Experimente mit Wasserzusatz

11.3.2.1 Hydrothermal präparierter Katalysator

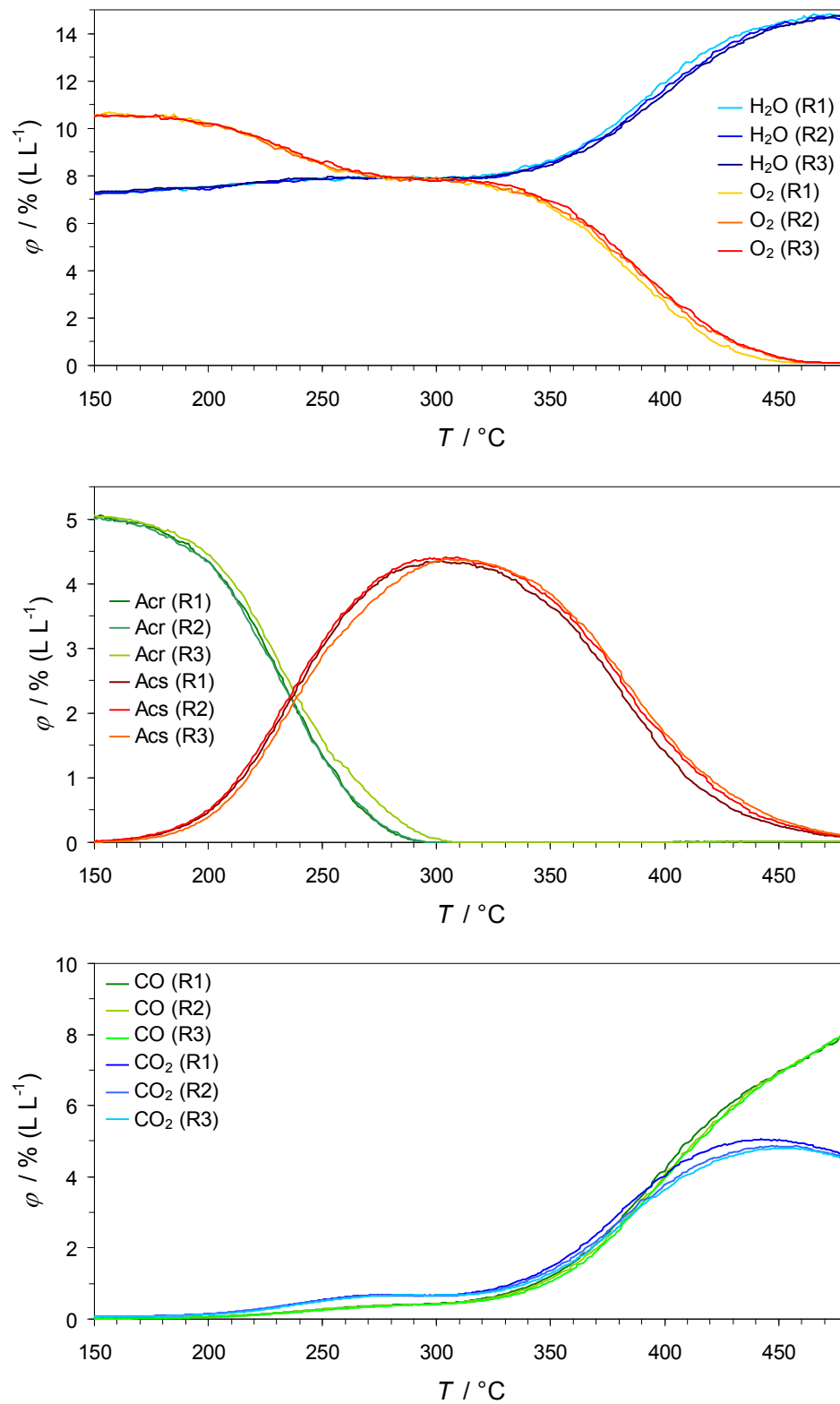


Abbildung 11-4: Verläufe der Volumenanteile als Funktion der Temperatur im Rahmen eines TPReaktions-Experimentes mit Wasser an 50 mg der Probe HT.

11.3.2.2 Sprühgetrockneter Katalysator

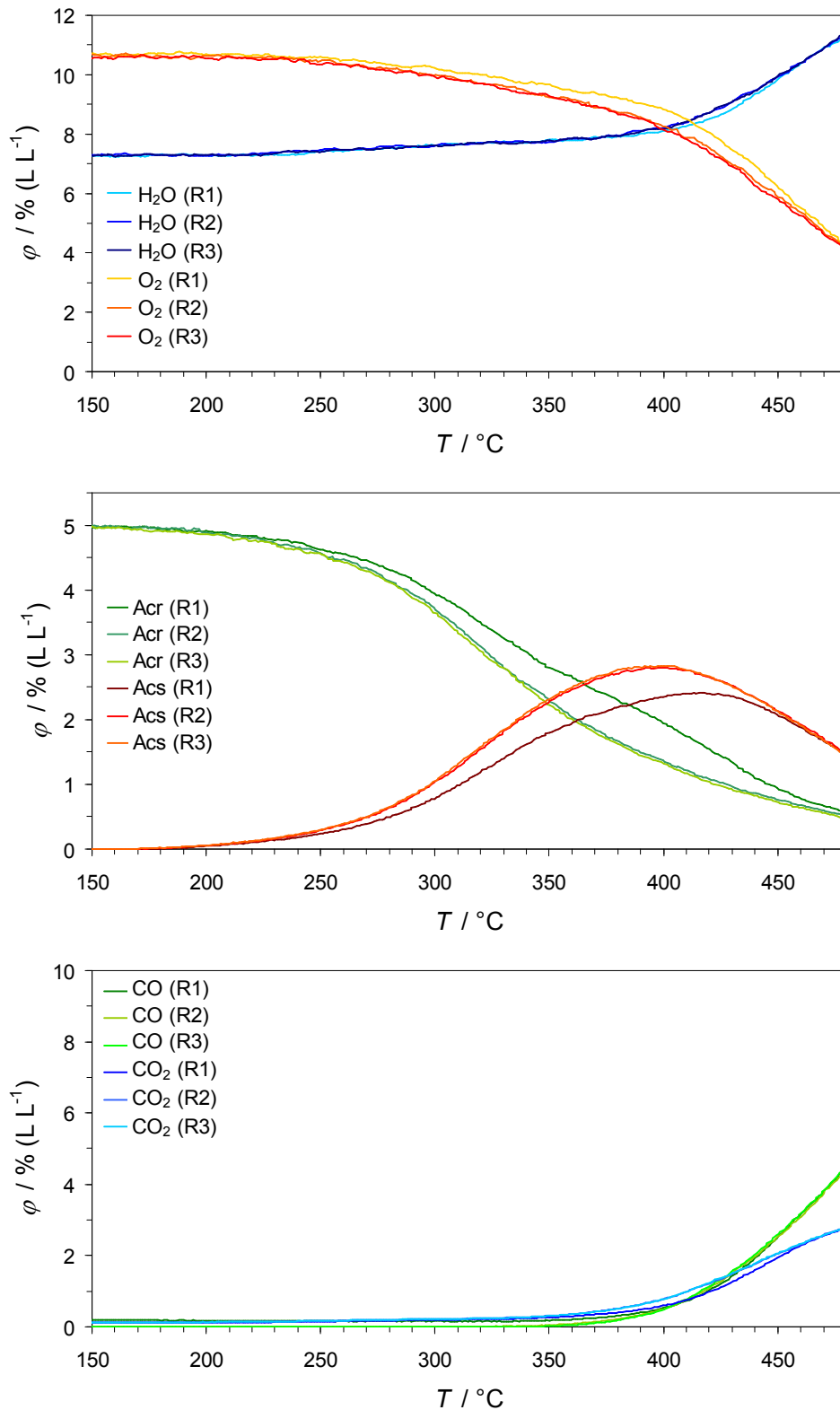


Abbildung 11-5: Verläufe der Volumenanteile als Funktion der Temperatur im Rahmen eines TPReaktions-Experimentes mit Wasser an 50 mg der Probe SG.

11.3.2.3 Hydrothermal nachbehandelter Katalysator

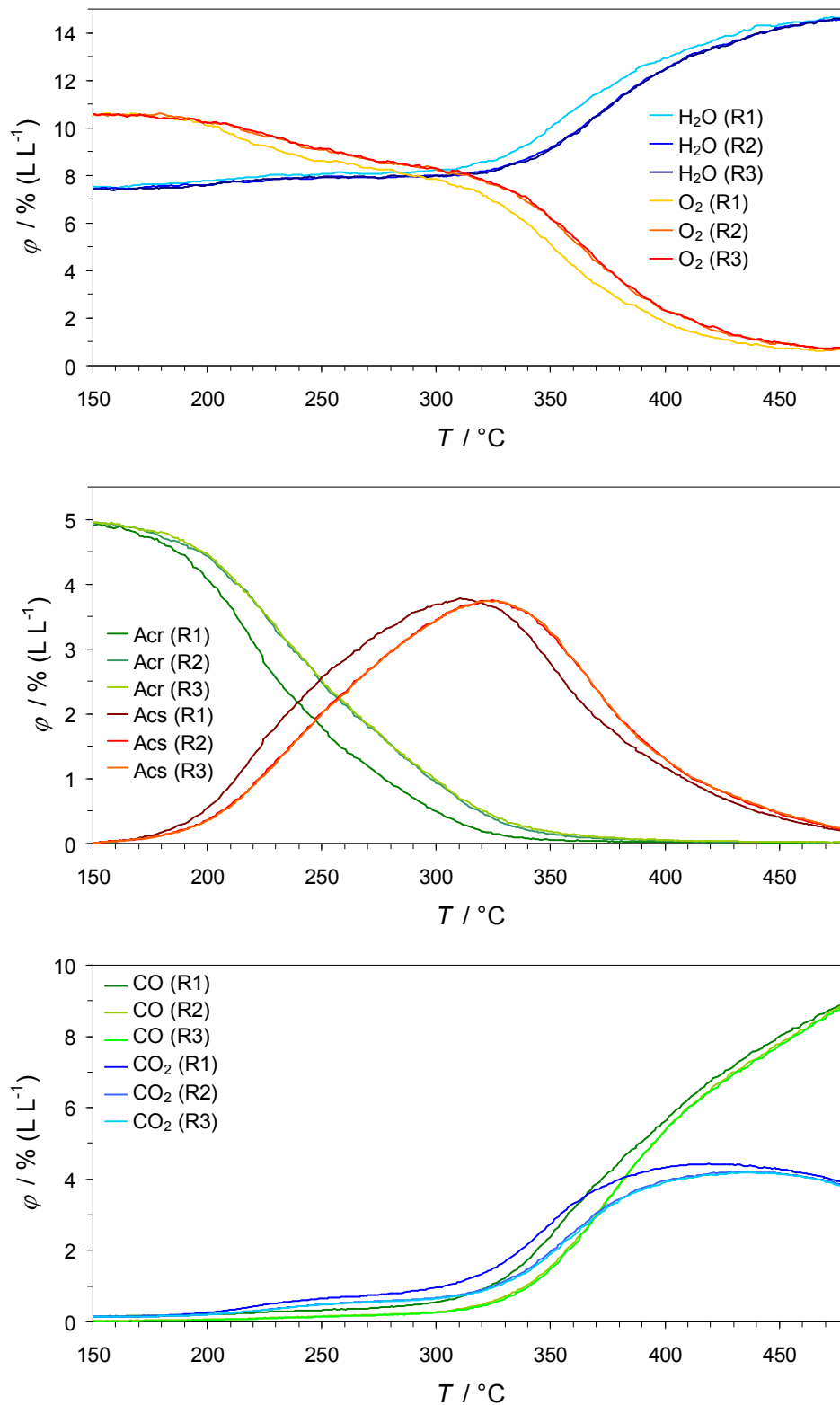


Abbildung 11-6: Verläufe der Volumenanteile als Funktion der Temperatur im Rahmen eines TPreaktions-Experimentes mit Wasser an 50 mg der Probe HTNB.

11.4 TPZyklus-Experimente

11.4.1 Konzentrationsverläufe TPZyklus-Experimente ohne Wasserzusatz

11.4.1.1 Hydrothermal präparierter Katalysator

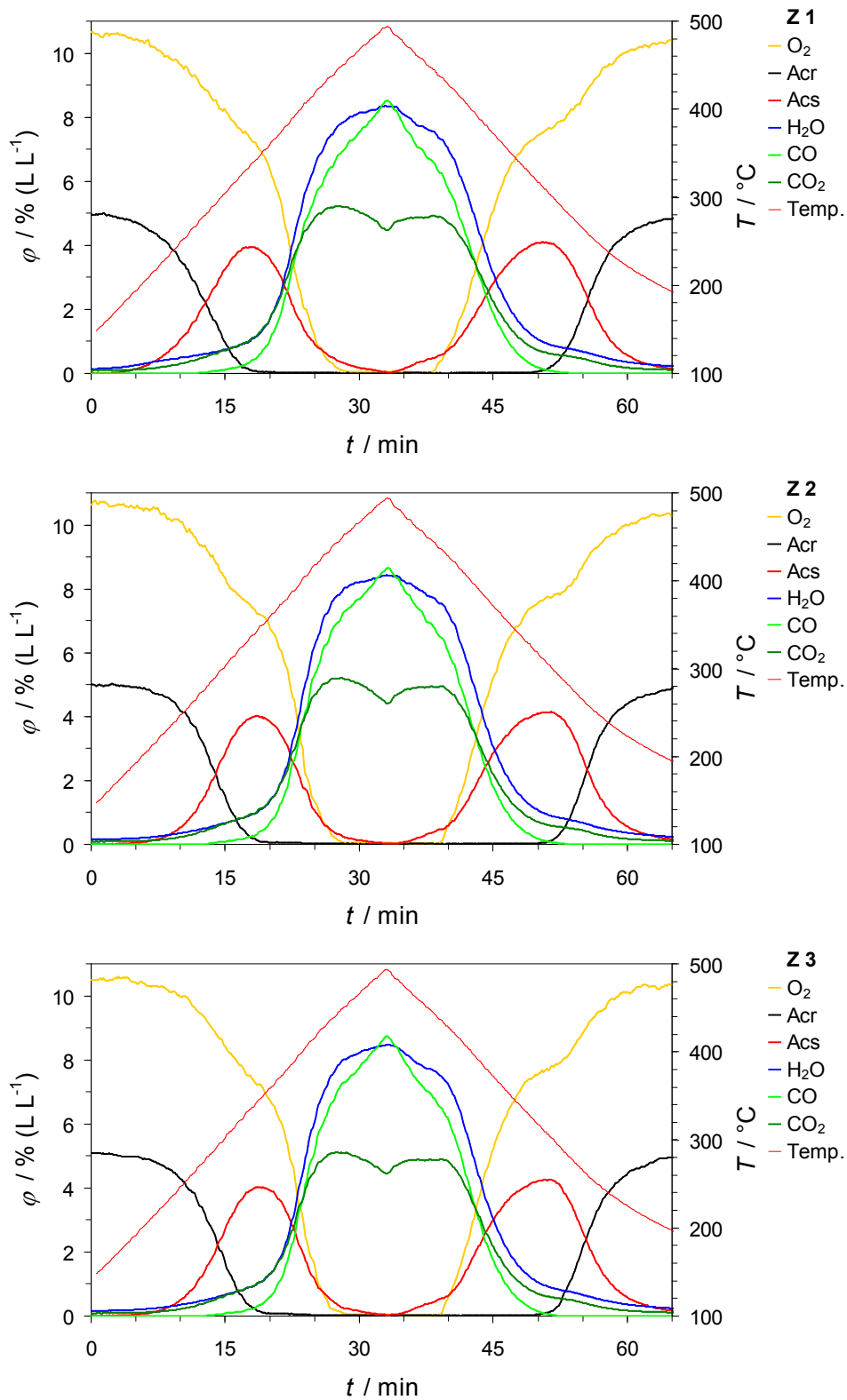


Abbildung 11-7: Verläufe der Volumenanteile als Funktion der Zeit im Rahmen eines TPZyklus-Experimentes an 50 mg der Probe HT. Die Zykluszahl ist mit Z1, Z2 bzw. Z3 angegeben.

11.4.1.2 Sprühgetrockneter Katalysator

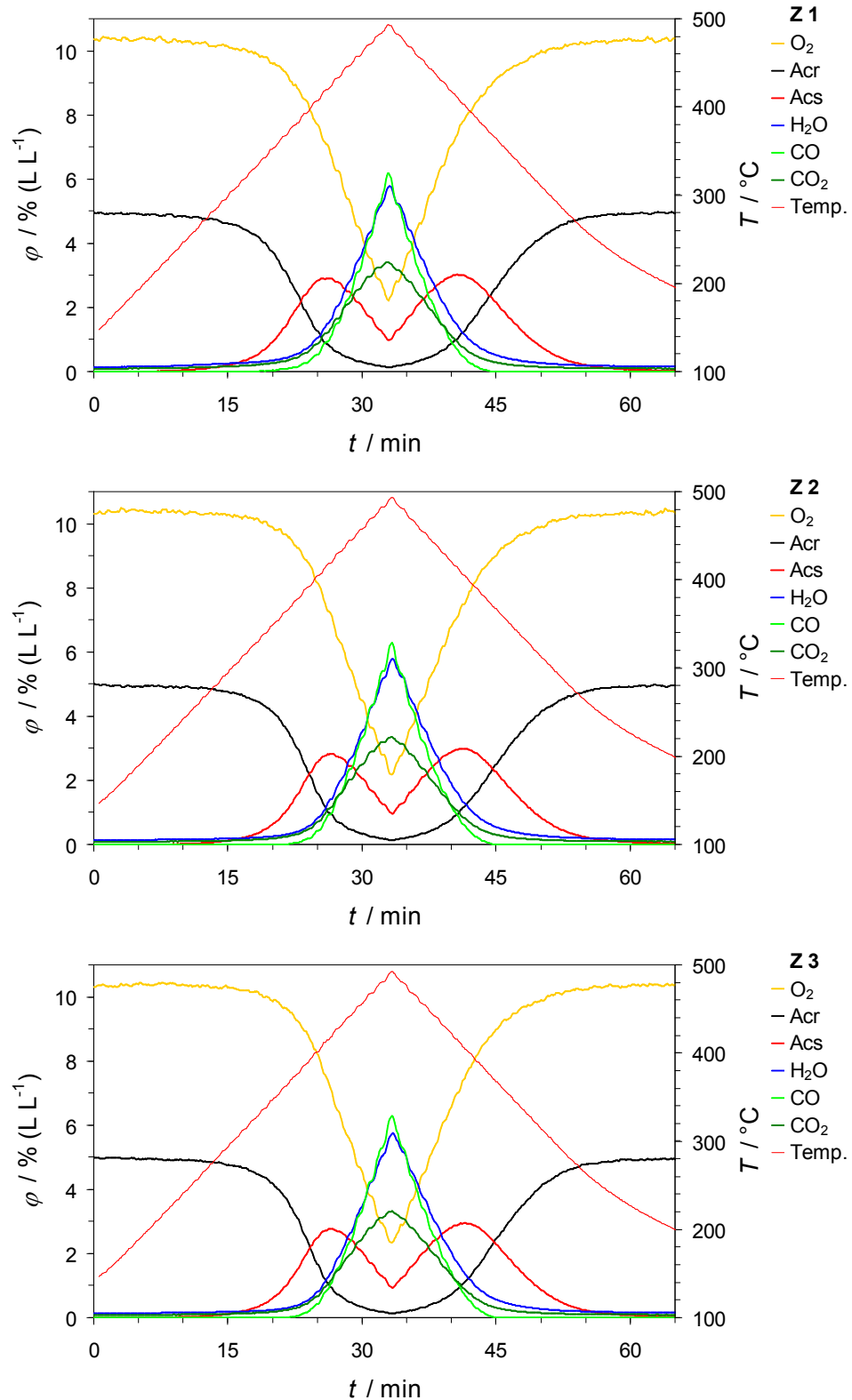


Abbildung 11-8: Verläufe der Volumenanteile als Funktion der Zeit im Rahmen eines TPZyklus-Experimentes an 50 mg der Probe SG. Die Zykluszahl ist mit Z1, Z2 bzw. Z3 angegeben.

11.4.1.3 Hydrothermal nachbehandelter Katalysator

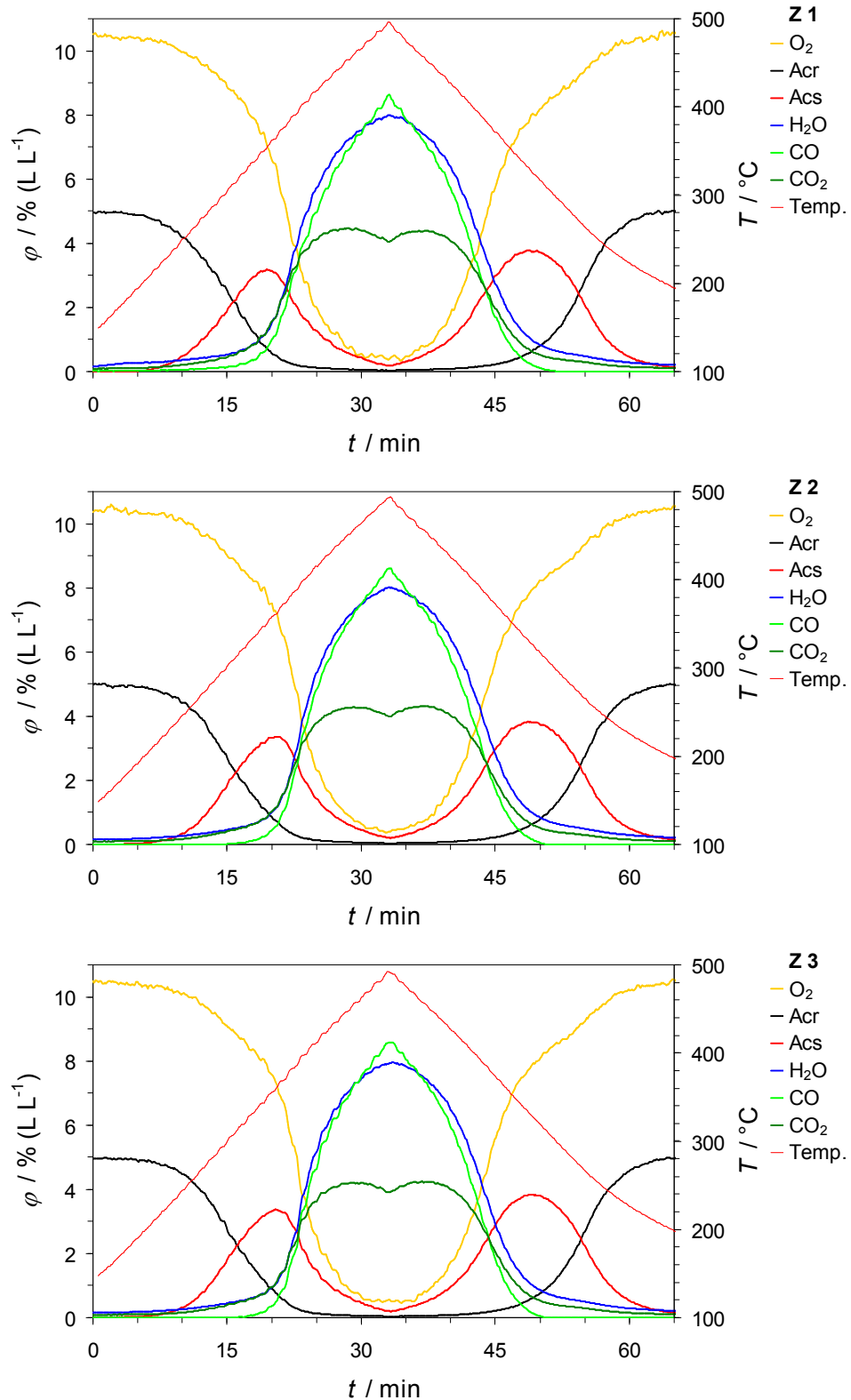


Abbildung 11-9: Verläufe der Volumenanteile als Funktion der Zeit im Rahmen eines TPZyklus-Experimentes an 50 mg der Probe HTNB. Die Zykluszahl ist mit Z1, Z2 bzw. Z3 angegeben.

11.4.2 Konzentrationsverläufe TPZyklus-Experimente mit Wasserzusatz

11.4.2.1 Hydrothermal präparierter Katalysator

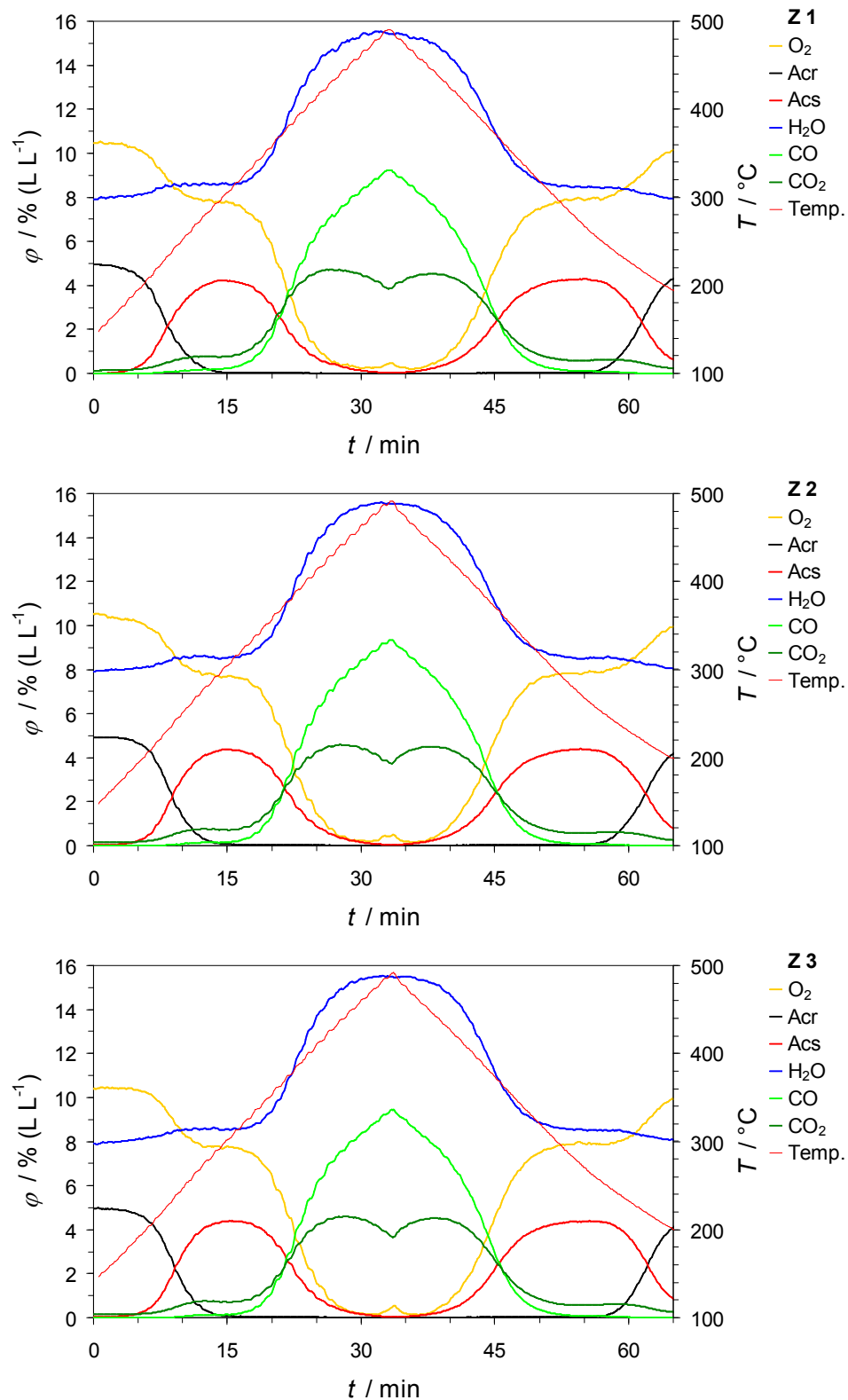


Abbildung 11-10: Verläufe der Volumenanteile als Funktion der Zeit im Rahmen eines TPZyklus-Experimentes mit Wasser an 50 mg der Probe HT. Die Zykluszahl ist mit Z1, Z2 bzw. Z3 angegeben.

11.4.2.2 Sprühgetrockneter Katalysator

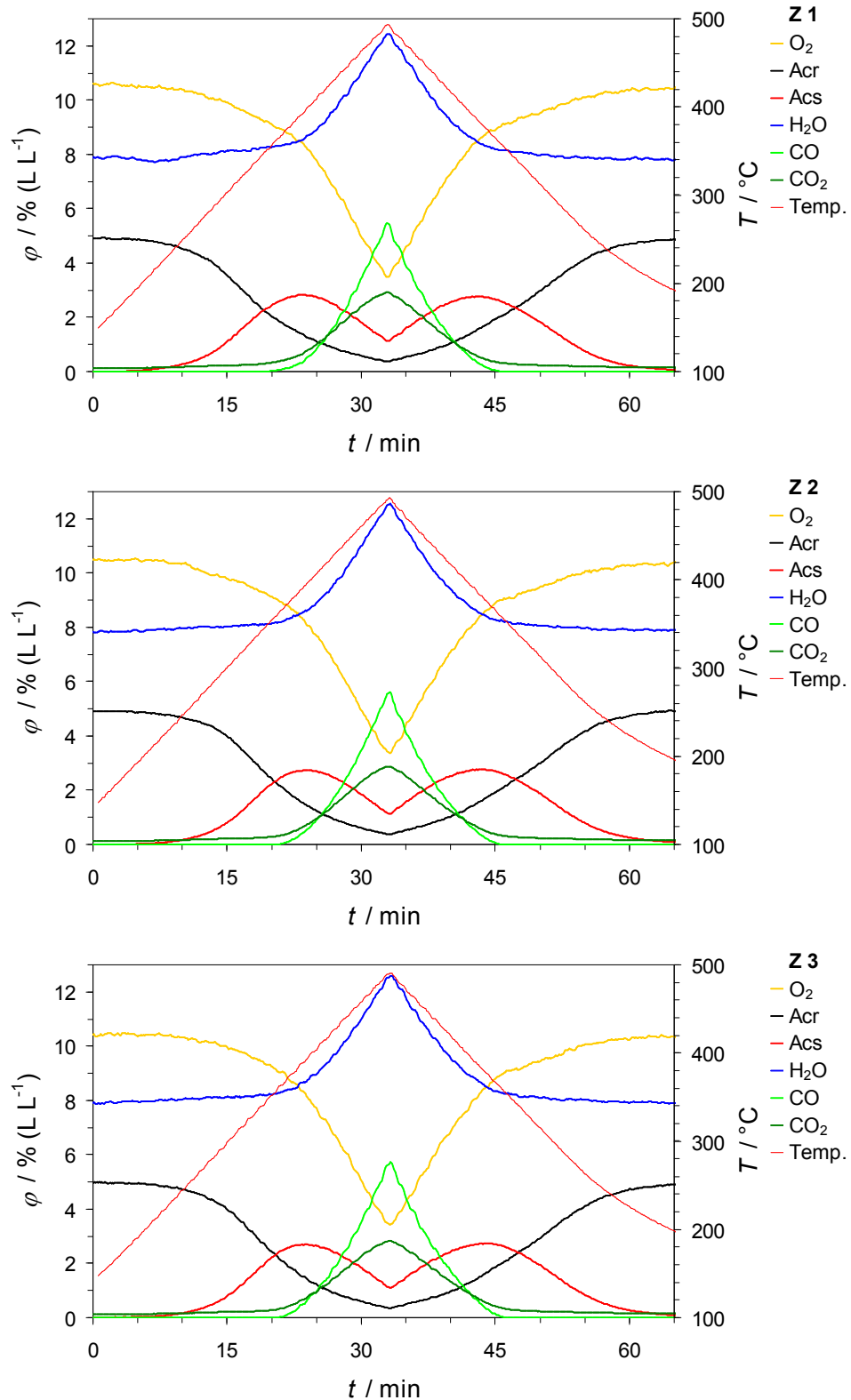


Abbildung 11-11: Verläufe der Volumenanteile als Funktion der Zeit im Rahmen eines TPZyklus-Experimentes mit Wasser an 50 mg der Probe SG. Die Zykluszahl ist mit Z1, Z2 bzw. Z3 angegeben.

11.4.2.3 Hydrothermal nachbehandelter Katalysator

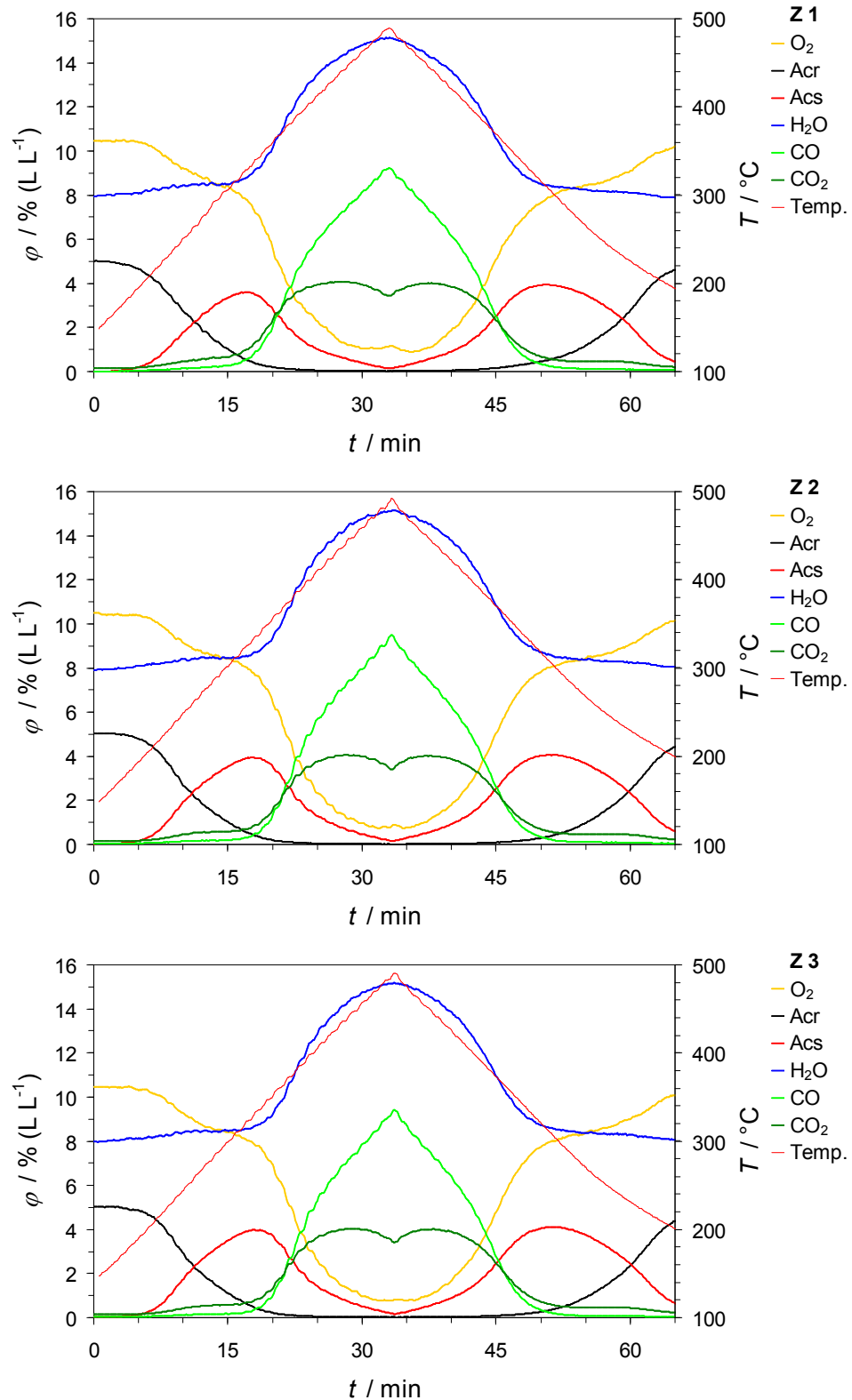


Abbildung 11-12: Verläufe der Volumenanteile als Funktion der Zeit im Rahmen eines TPZyklus-Experimentes mit Wasser an 50 mg der Probe HTNB. Die Zykluszahl ist mit Z1, Z2 bzw. Z3 angegeben.

11.5 SSITKA

11.5.1 Konzentrationsverläufe

11.5.1.1 Hydrothermal präparierter Katalysator

Reaktortemperatur 285 °C

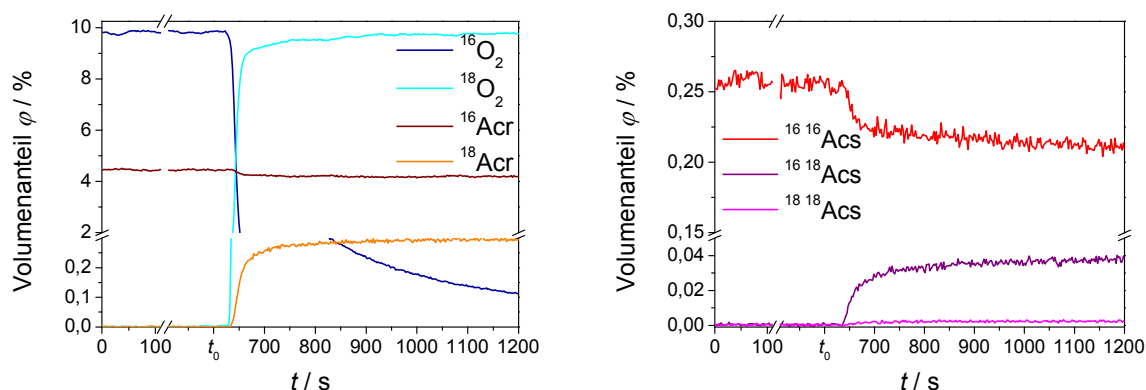


Abbildung 11-13: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 10 mg HT bei einer Reaktortemperatur von 285 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

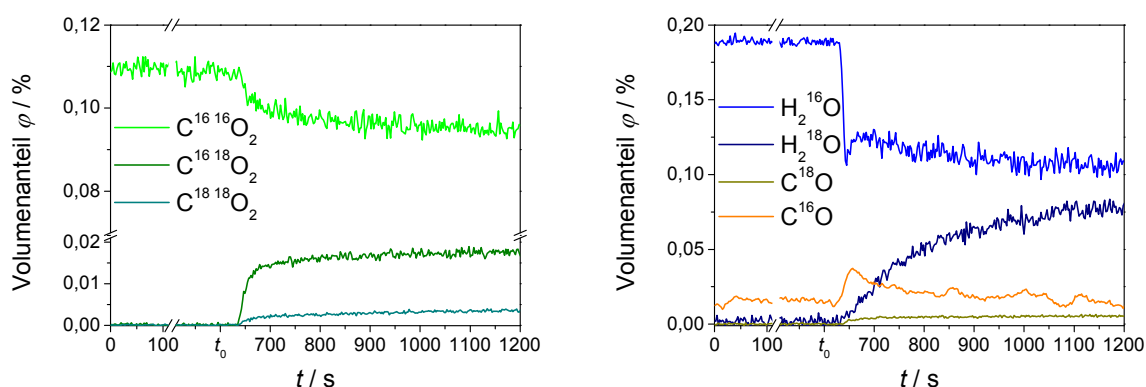


Abbildung 11-14: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 10 mg HT bei einer Reaktortemperatur von 285 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 300 °C

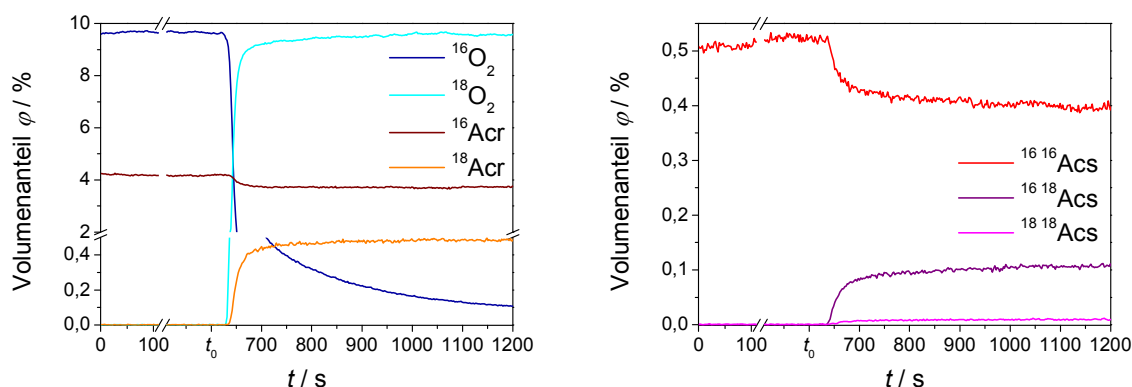


Abbildung 11-15: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 10 mg HT bei einer Reaktortemperatur von 300 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

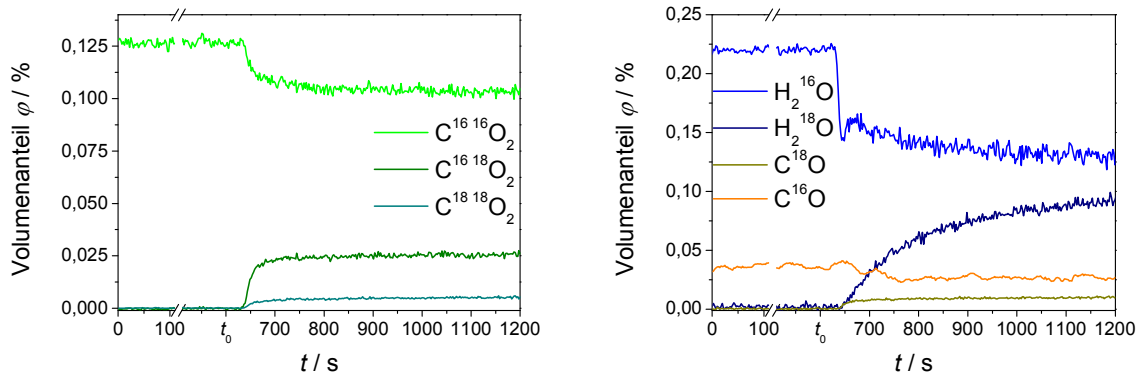


Abbildung 11-16: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 10 mg HT bei einer Reaktortemperatur von 300 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 315 °C

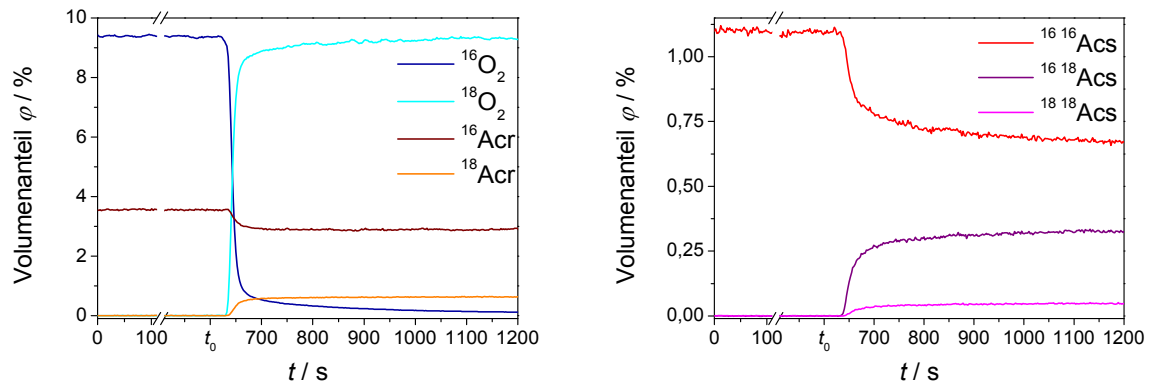


Abbildung 11-17: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 10 mg HT bei einer Reaktortemperatur von 315 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

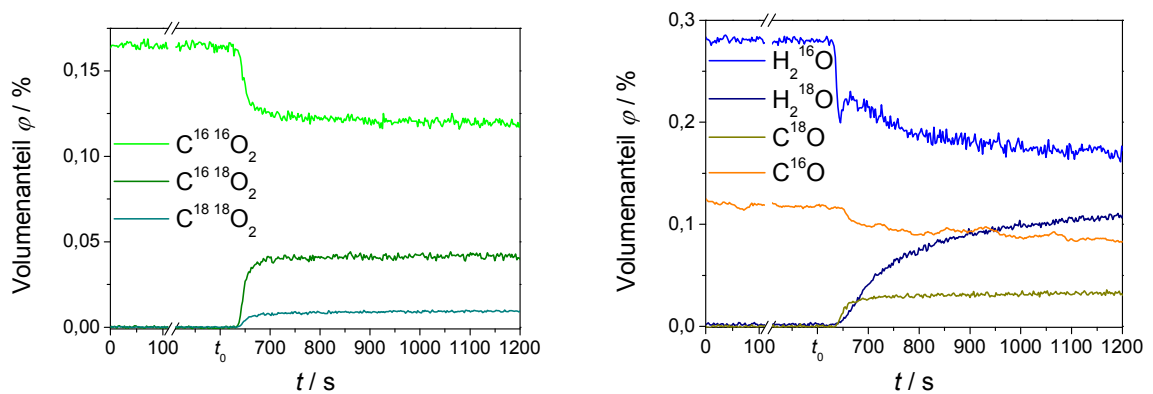


Abbildung 11-18: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 10 mg HT bei einer Reaktortemperatur von 315 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 330 °C

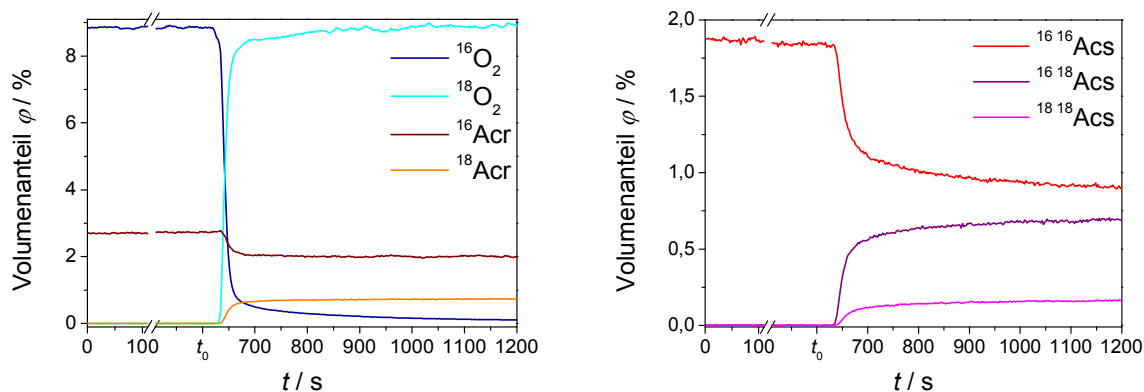


Abbildung 11-19: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 10 mg HT bei einer Reaktortemperatur von 330 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

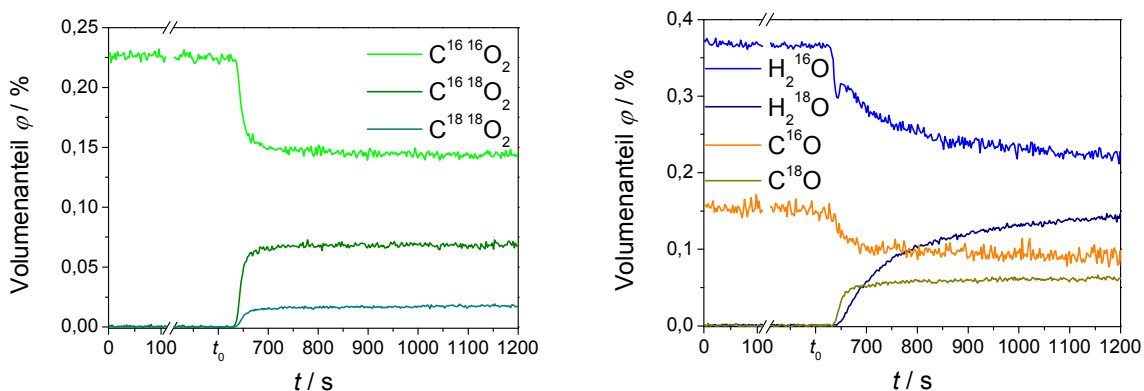


Abbildung 11-20: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 10 mg HT bei einer Reaktortemperatur von 330 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 345 °C

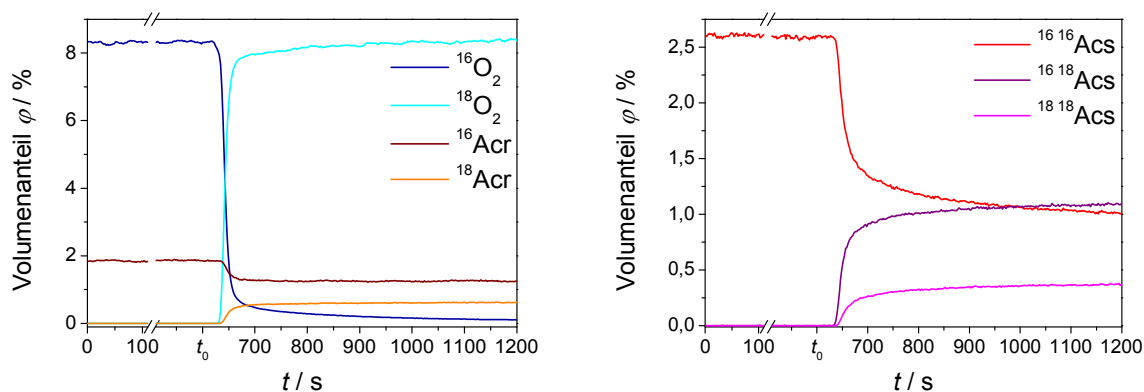


Abbildung 11-21: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 10 mg HT bei einer Reaktortemperatur von 345 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

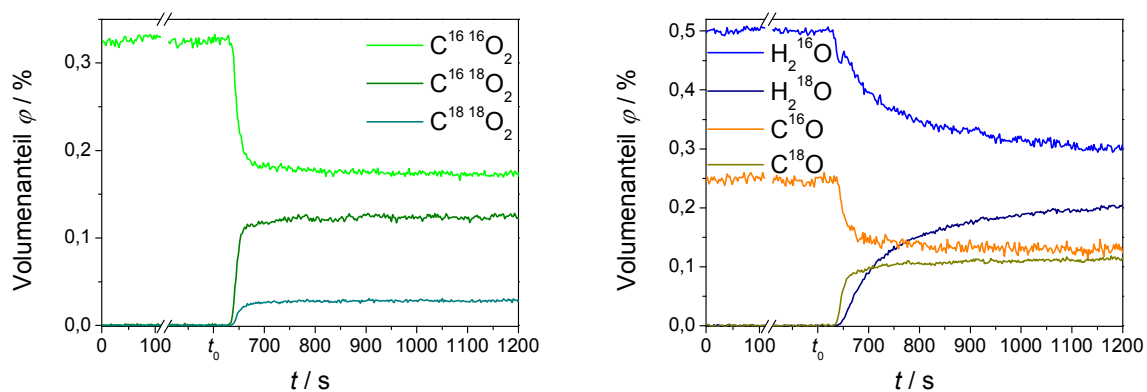


Abbildung 11-22: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 10 mg HT bei einer Reaktortemperatur von 345 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 360 °C

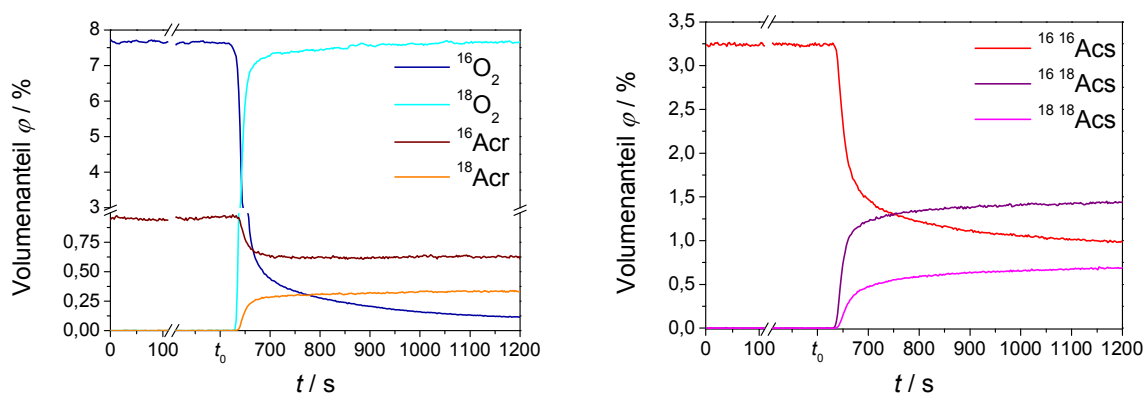


Abbildung 11-23: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 10 mg HT bei einer Reaktortemperatur von 360 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

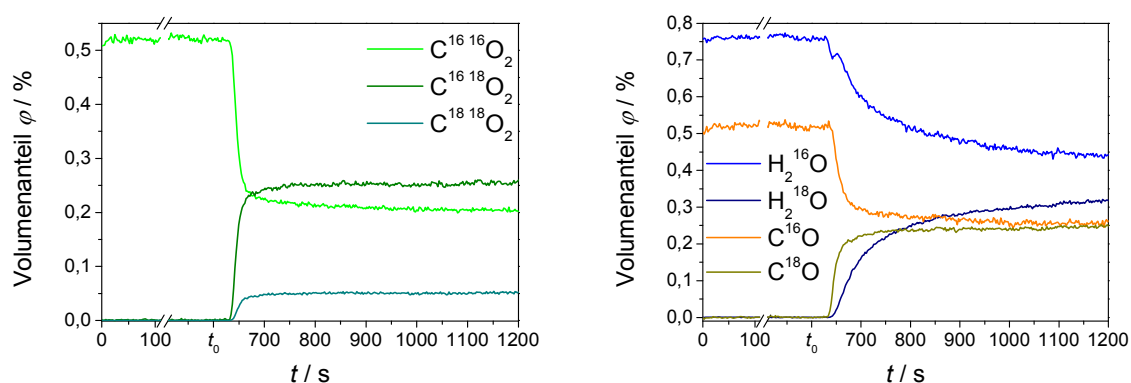


Abbildung 11-24: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 10 mg HT bei einer Reaktortemperatur von 360 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 375 °C

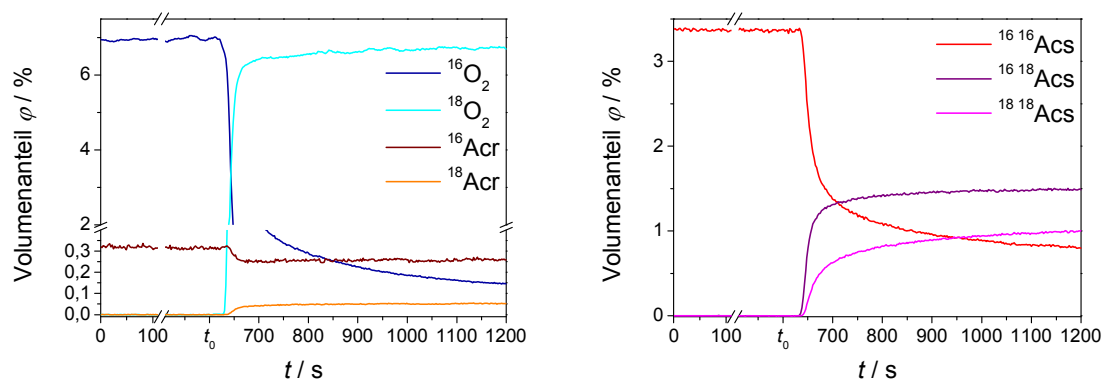


Abbildung 11-25: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 10 mg HT bei einer Reaktortemperatur von 375 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

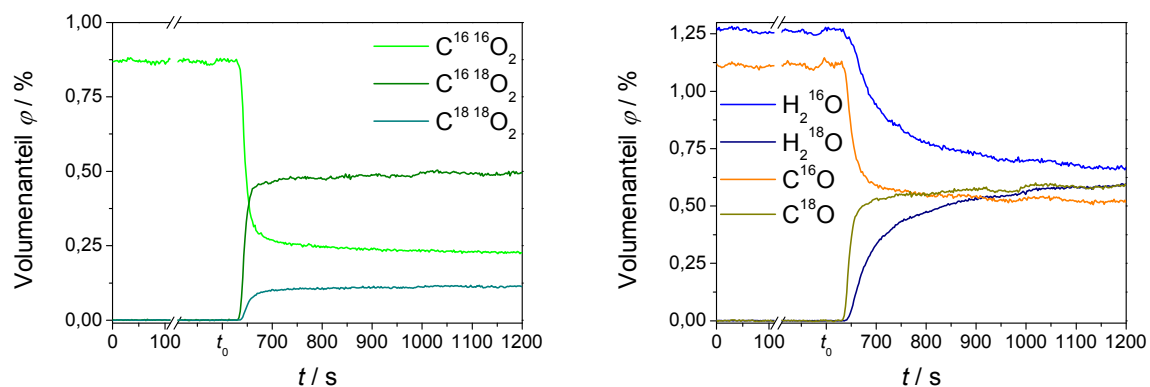


Abbildung 11-26: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 10 mg HT bei einer Reaktortemperatur von 375 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

11.5.1.2 Sprühgetrockneter Katalysator

Reaktortemperatur 285 °C

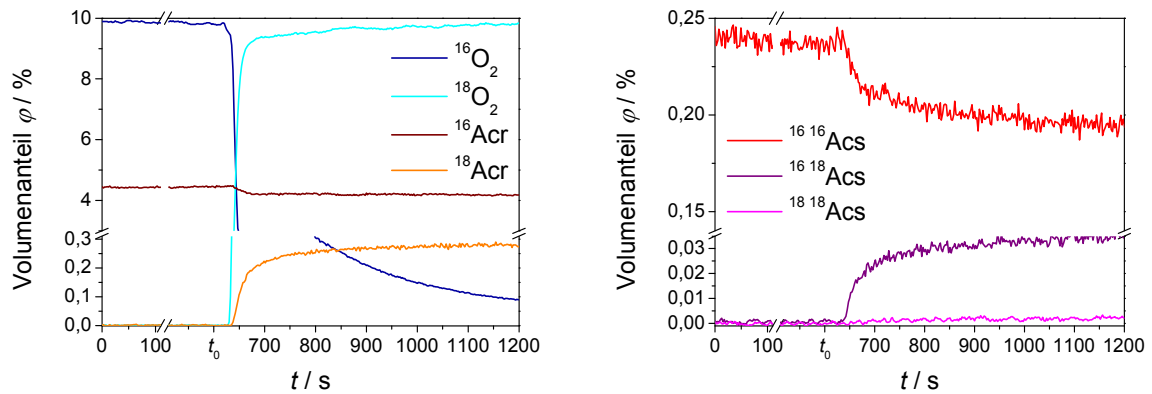


Abbildung 11-27: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 150 mg SG bei einer Reaktortemperatur von 285 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

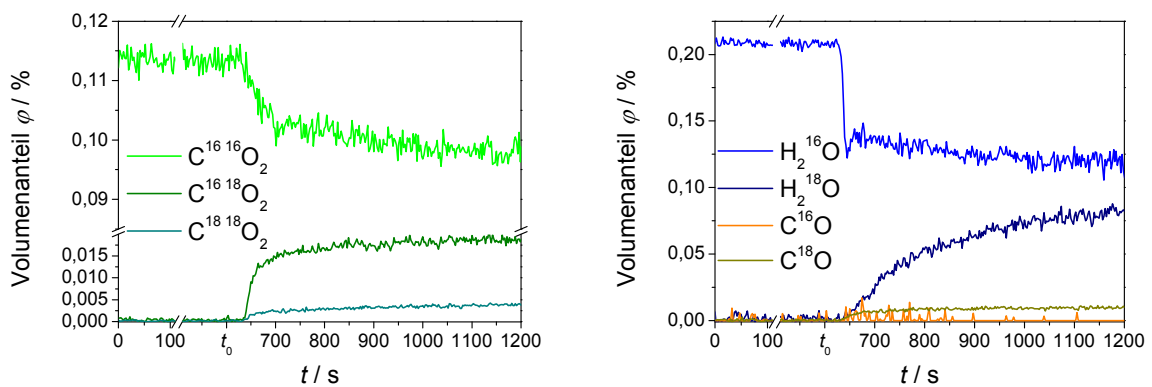


Abbildung 11-28: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 150 mg SG bei einer Reaktortemperatur von 285 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 300 °C

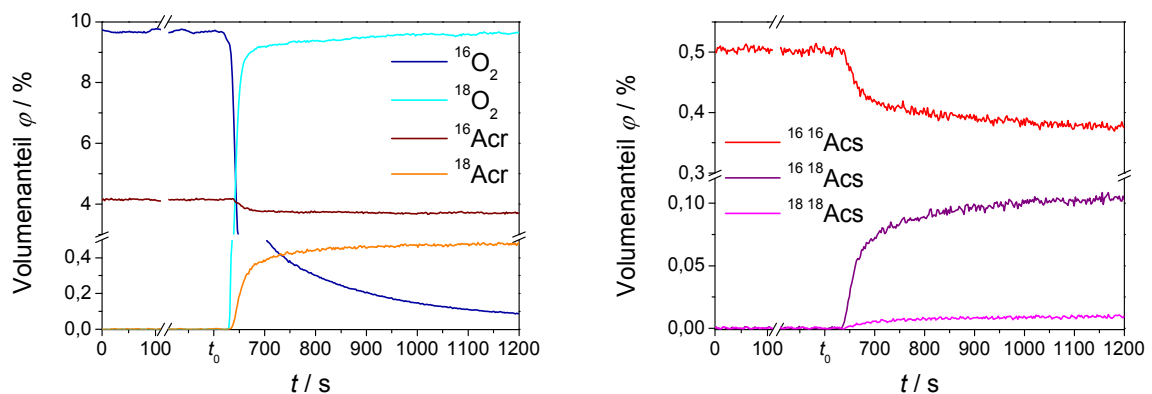


Abbildung 11-29: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 150 mg SG bei einer Reaktortemperatur von 300 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

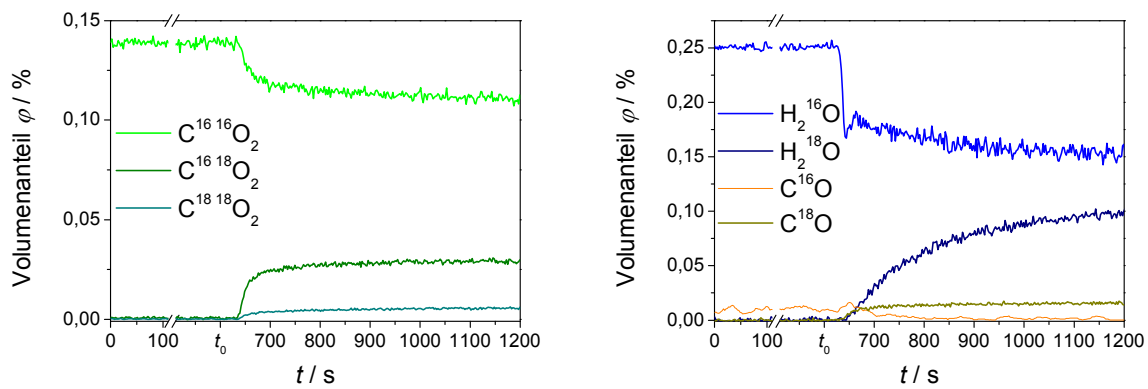


Abbildung 11-30: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 150 mg SG bei einer Reaktortemperatur von 300 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 315 °C

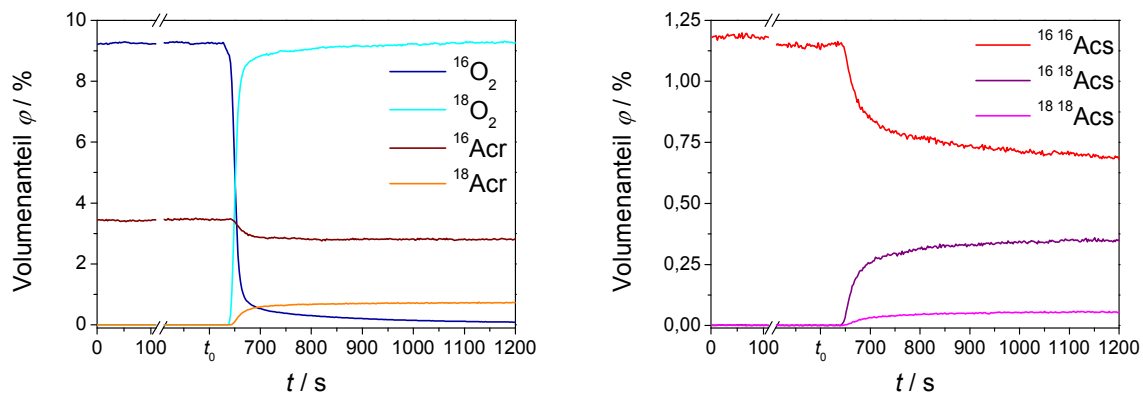


Abbildung 11-31: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 150 mg SG bei einer Reaktortemperatur von 315 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

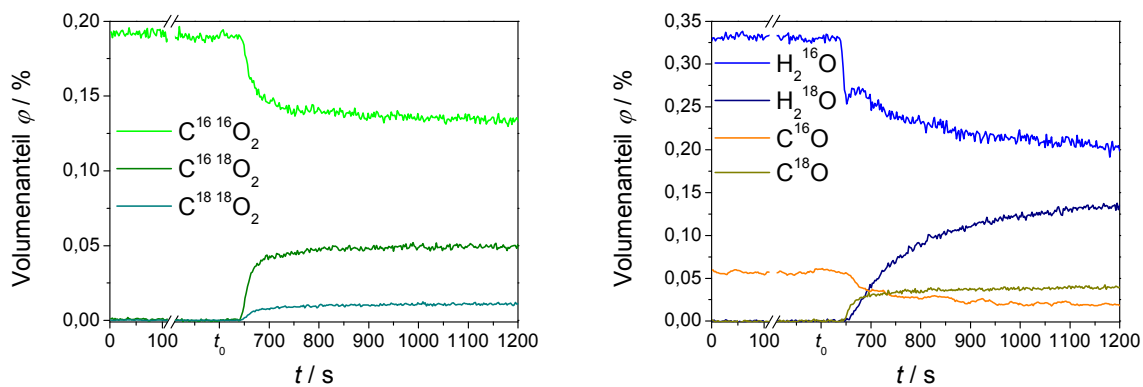


Abbildung 11-32: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 150 mg SG bei einer Reaktortemperatur von 315 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 330 °C

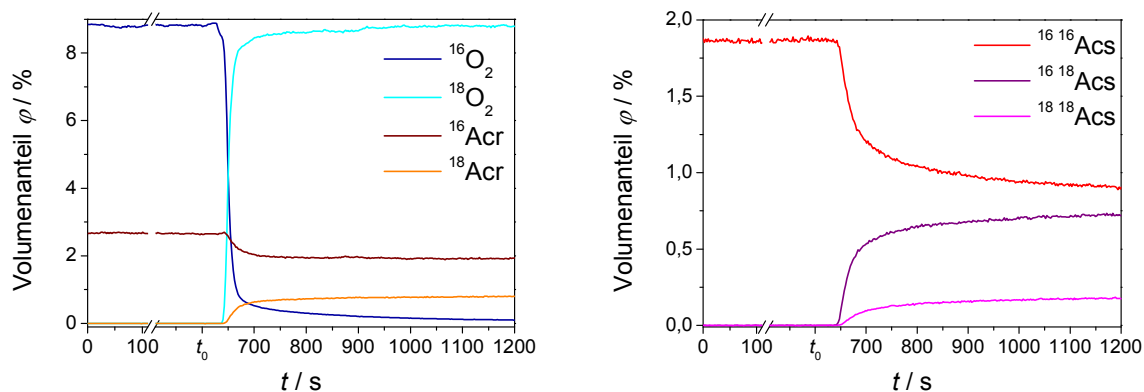


Abbildung 11-33: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 150 mg SG bei einer Reaktortemperatur von 330 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

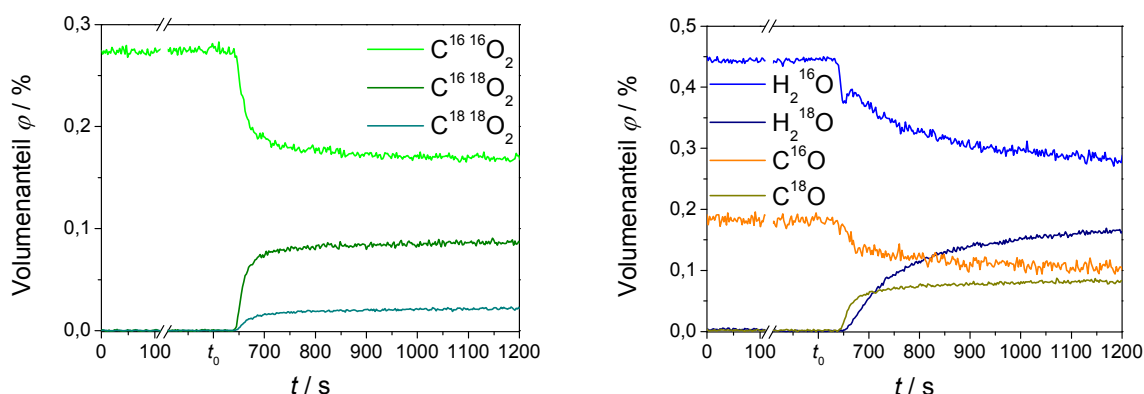


Abbildung 11-34: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 150 mg SG bei einer Reaktortemperatur von 330 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 345 °C

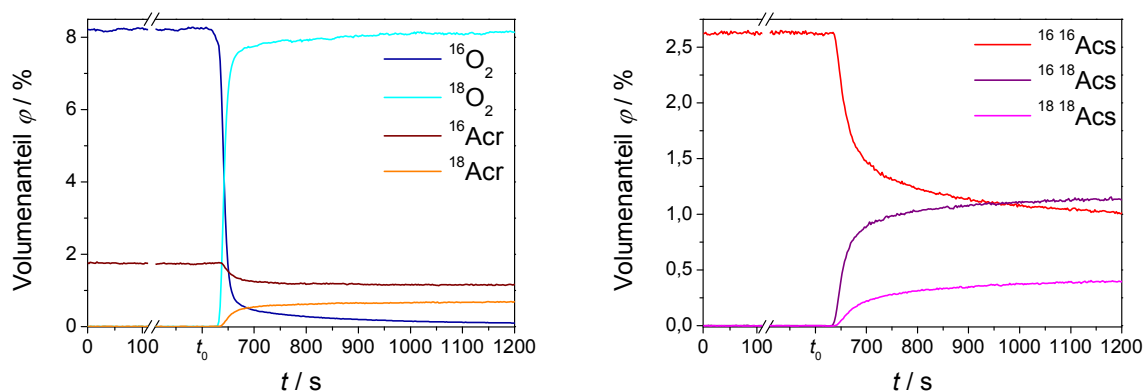


Abbildung 11-35: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 150 mg SG bei einer Reaktortemperatur von 345 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

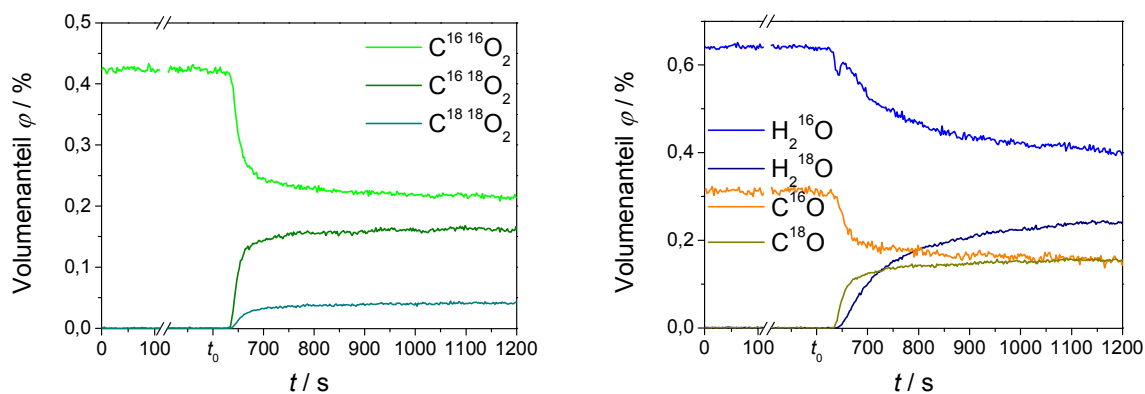


Abbildung 11-36: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 150 mg SG bei einer Reaktortemperatur von 345 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 360 °C

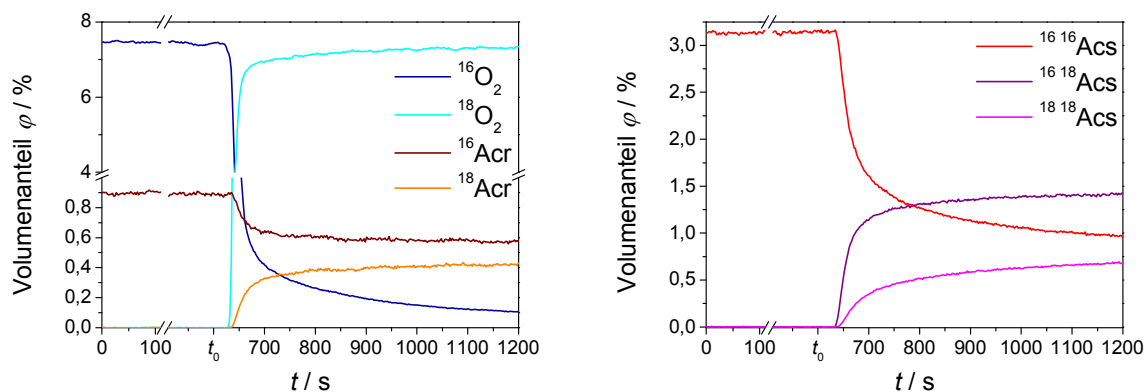


Abbildung 11-37: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 150 mg SG bei einer Reaktortemperatur von 360 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

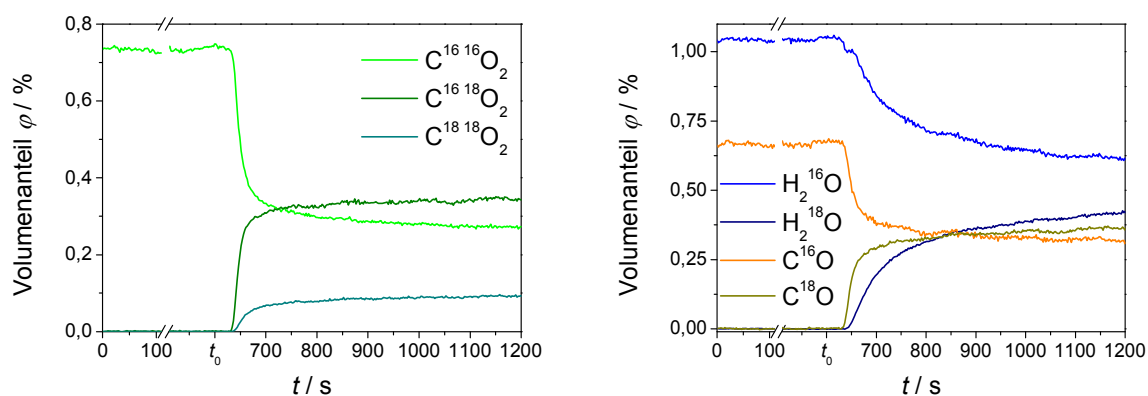


Abbildung 11-38: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 150 mg SG bei einer Reaktortemperatur von 360 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 375 °C

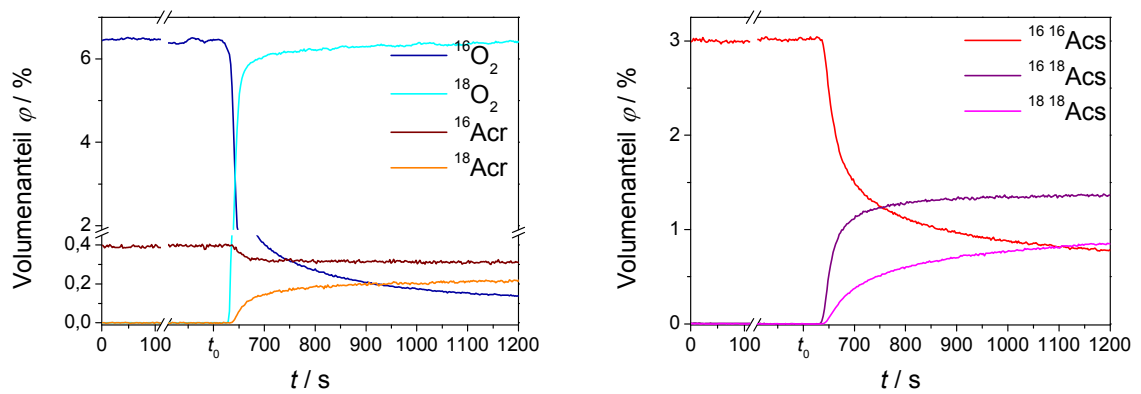


Abbildung 11-39: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 150 mg SG bei einer Reaktortemperatur von 375 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

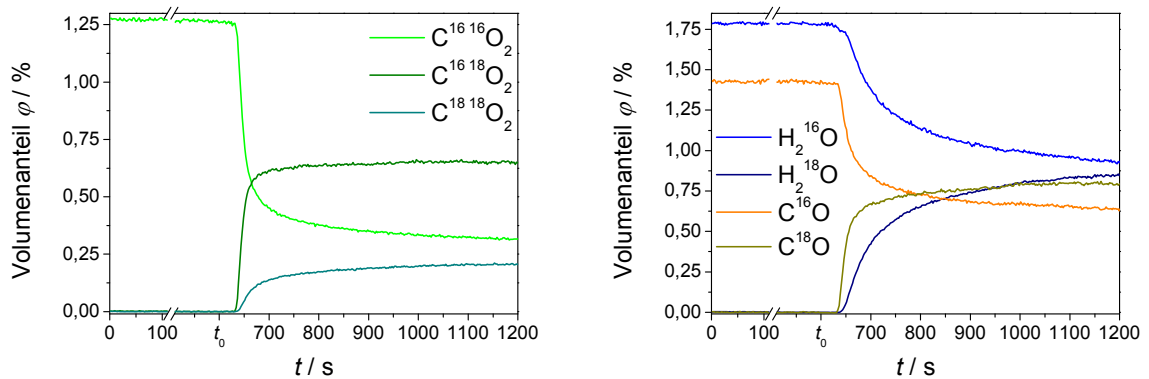


Abbildung 11-40: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 150 mg SG bei einer Reaktortemperatur von 375 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

11.5.1.3 Hydrothermal nachbehandelter Katalysator

Reaktortemperatur 285 °C

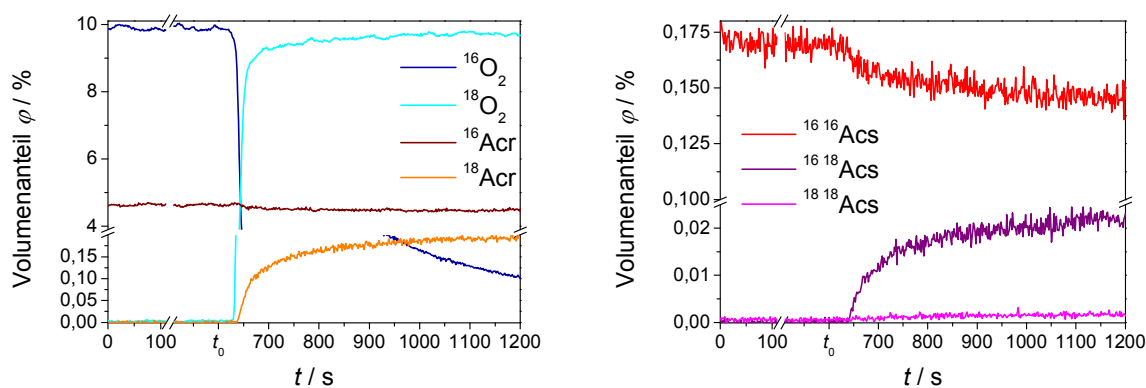


Abbildung 11-41: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 50 mg HTNB bei einer Reaktortemperatur von 285 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

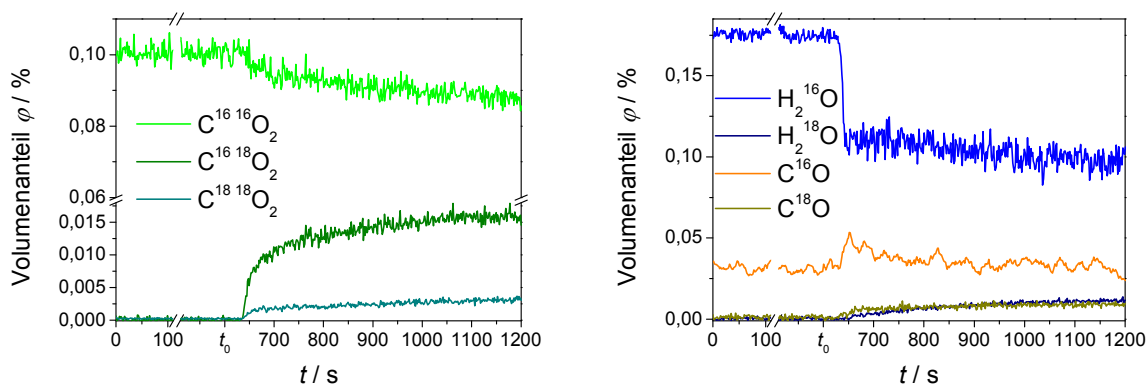


Abbildung 11-42: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 50 mg HTNB bei einer Reaktortemperatur von 285 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 300 °C

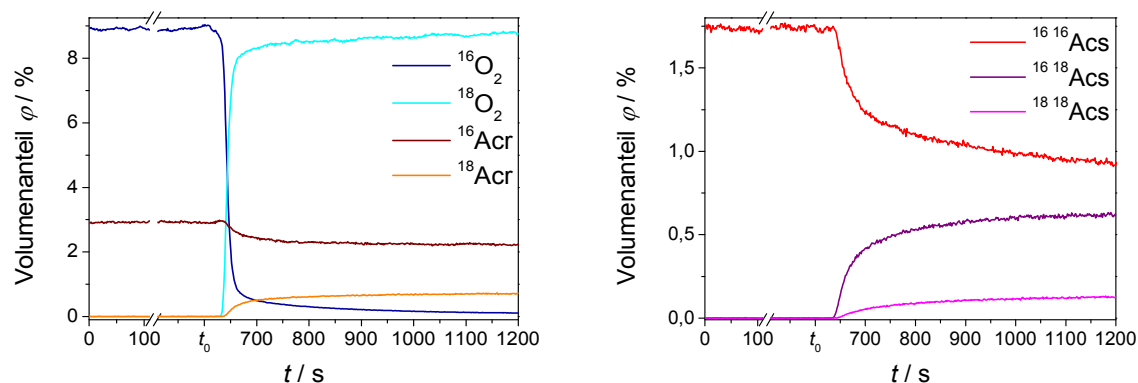


Abbildung 11-43: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 50 mg HTNB bei einer Reaktortemperatur von 300 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

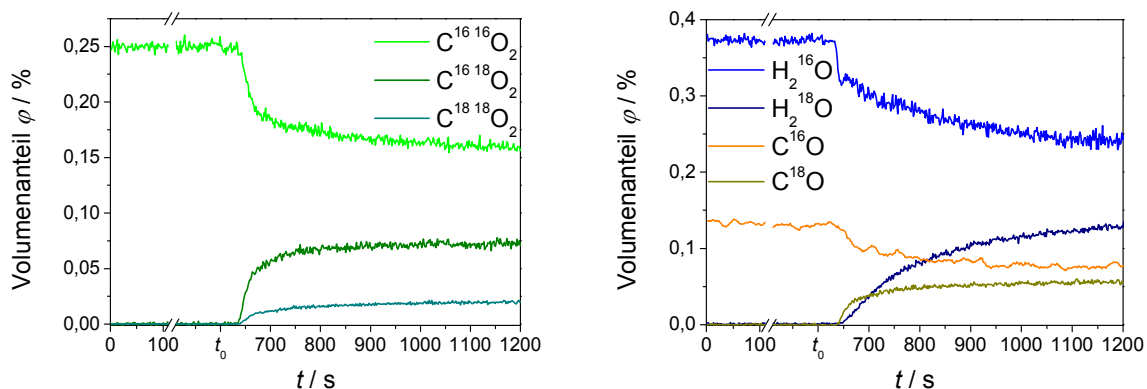


Abbildung 11-44: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 50 mg HTNB bei einer Reaktortemperatur von 300 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 315 °C

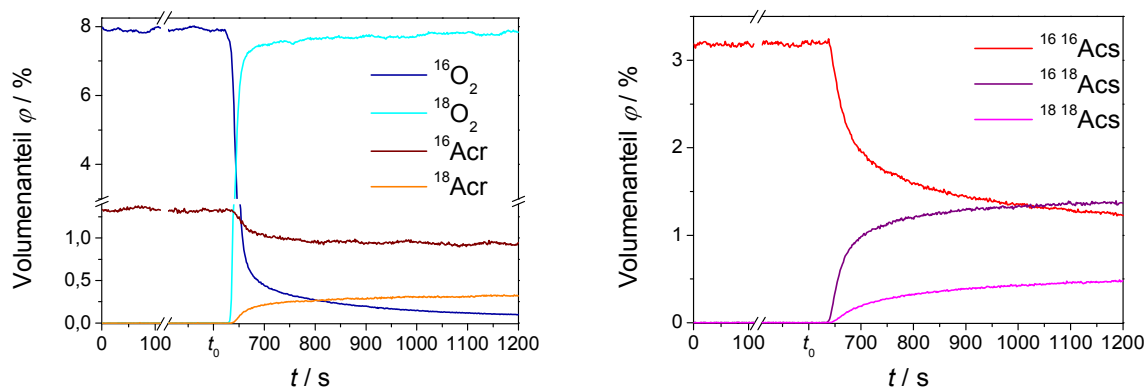


Abbildung 11-45: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 50 mg HTNB bei einer Reaktortemperatur von 315 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

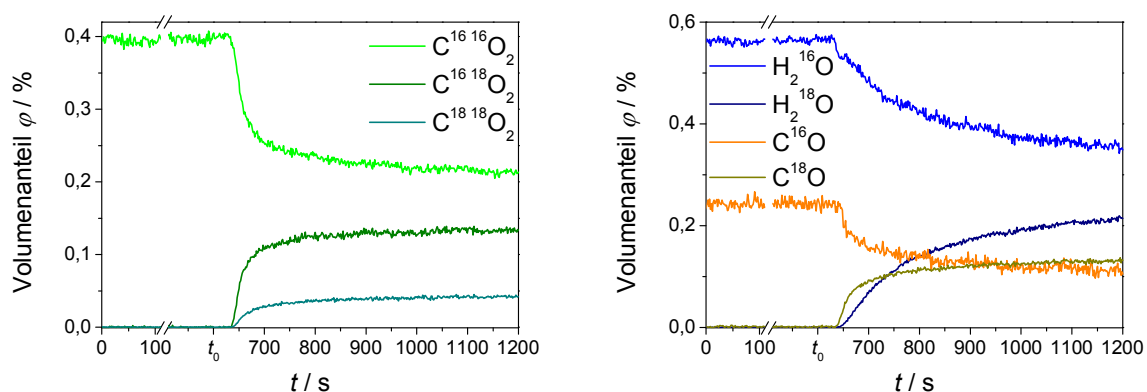


Abbildung 11-46: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 50 mg HTNB bei einer Reaktortemperatur von 315 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 330 °C

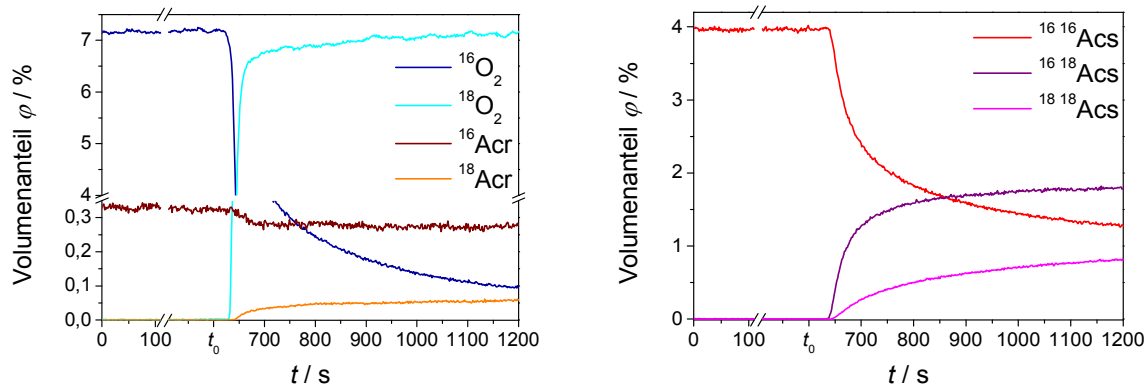


Abbildung 11-47: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 50 mg HTNB bei einer Reaktortemperatur von 330 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

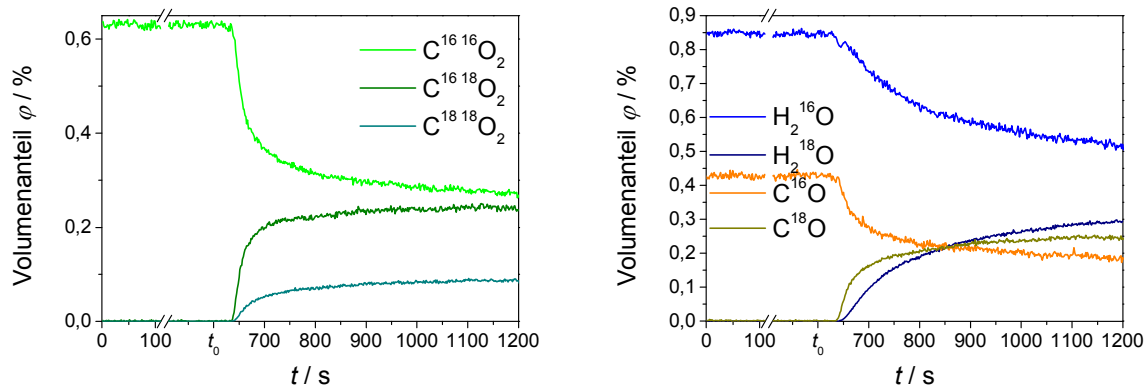


Abbildung 11-48: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 50 mg HTNB bei einer Reaktortemperatur von 330 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 345 °C

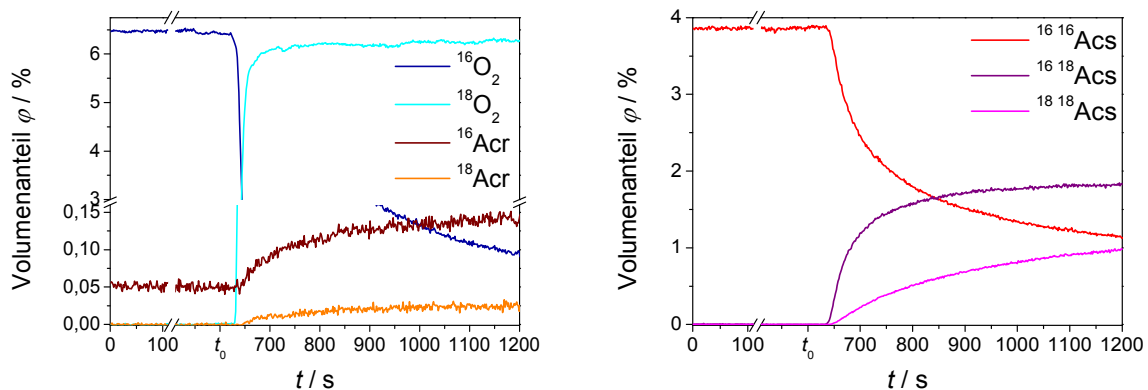


Abbildung 11-49: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 50 mg HTNB bei einer Reaktortemperatur von 345 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

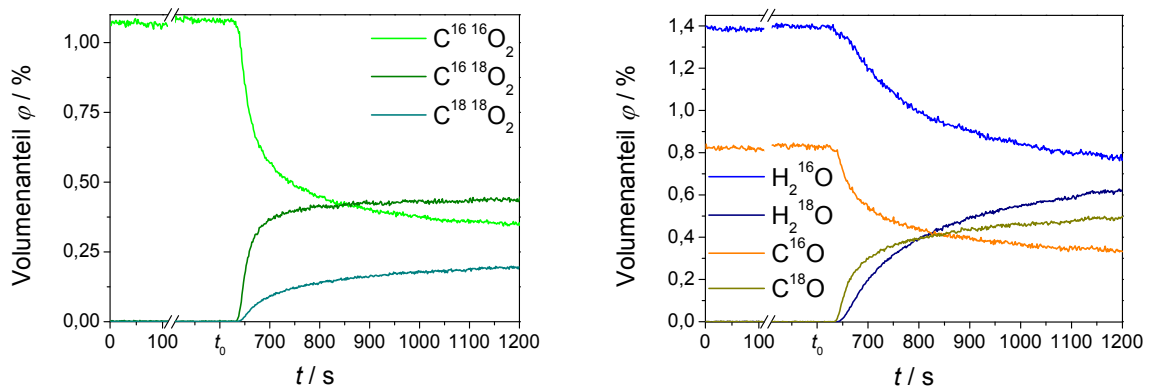


Abbildung 11-50: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 50 mg HTNB bei einer Reaktortemperatur von 345 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.

Reaktortemperatur 360 °C

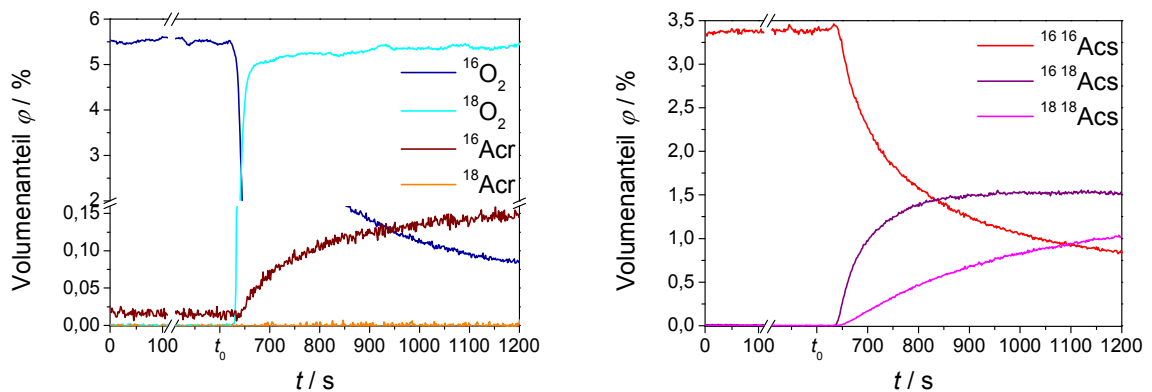


Abbildung 11-51: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 50 mg HTNB bei einer Reaktortemperatur von 360 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Sauerstoff- und Acrolein-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Acrylsäure-Isotopologe.

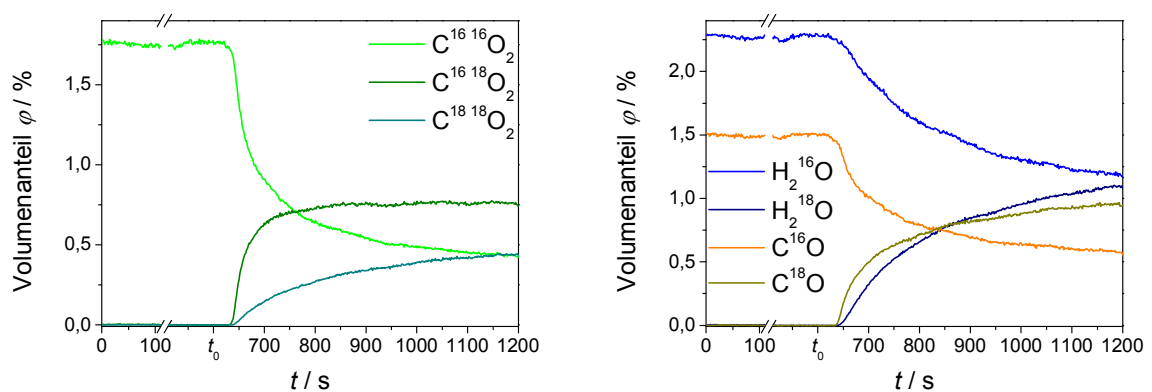



Abbildung 11-52: Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit im Rahmen eines SSITKA-Experiments an 50 mg HTNB bei einer Reaktortemperatur von 360 °C. **Links** dargestellt die Verläufe der Kohlendioxid-Isotopologe. **Rechts** dargestellt die Verläufe der Wasser- und Kohlenmonoxid-Isotopologe.




Tim Jekewitz
Vilbeler Landstraße 235
60388 Frankfurt am Main

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Frankfurt am Main, den 02. November 2012

Dipl.-Ing. Tim Jekewitz



Tim Jekewitz
Vilbeler Landstraße 235
60388 Frankfurt am Main

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Frankfurt am Main, den 02. November 2012

Dipl.-Ing. Tim Jekewitz

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Tim Jekewitz
Geburtsdatum: 08. Juli 1981
Geburtsort: Offenbach am Main
Wohnort: Vilbeler Landstraße 235, 60388 Frankfurt am Main

Schulische Laufbahn

1987-1991 Münchhausen Grundschule, Rodgau Hainhausen
1991-1998 Geschwister Scholl Schule, Rodgau Hainhausen
1998-2001 Claus von Stauffenberg Schule, Rodgau Dudenhofen
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium

10/2001-01/2008 Studium der Chemie (Diplom) an der Technischen Universität
Darmstadt
09/2004 Vordiplomprüfung
06/2007 Diplomprüfung
06/2007-01/2008 Diplomarbeit „Untersuchung des Einflusses von Wasser auf die
Partialoxidation von Acrolein mittels transienter Versuchstechniken“
Abschluss: Diplom-Ingenieur (Chemie)
seit 02/2008 Promotion am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare
Chemie an der Technischen Universität Darmstadt

Berufstätigkeit

02/2008–01/2011 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Ernst-Berl-Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
seit 08/2011 Mitarbeiter der VTU Engineering Deutschland GmbH, Hattersheim am
Main

Frankfurt am Main, den 02. November 2012

Dipl.-Ing. Tim Jekewitz
